

ZnO-Nanodrähte zur Modifizierung von Evaneszenzfeldsensoren und der Entwicklung neuartiger Solarzellen

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades einer Doktorin
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Sandra Börner
aus Quedlinburg

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
02.10.2008

Vorsitzender der Prüfungskommission Prof. Dr. W. Daum

Hauptberichterstatte Prof. Dr. W. Schade

Berichterstatte Prof. Dr. D. Kip

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Oktober 2004 bis August 2008 am Institut für Physik und Physikalische Technologien und dem LaserAnwendungsCentrum der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Wer immer tut, was er schon kann,
bleibt immer das, was er schon ist.

Henry Ford

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten	5
2.1	Kristall- und Bandstruktur	5
2.2	Exzitonische Prozesse in Halbleitern	7
2.2.1	Freie und gebundene Exzitonen	8
2.2.2	Exziton-Polariton	10
2.2.3	Exziton-Phonon-Streuung	12
2.2.4	Störstellenübergänge	14
2.3	Synthese von ZnO-Nanodrähten	15
2.3.1	VLS - Mechanismus	15
2.3.2	Elektrodeposition von ZnO-Nanodrähten	21
2.3.3	Nasschemisches Wachstum	23
2.4	Optische Eigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte und des Ensembles . . .	24
2.4.1	Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Anregungsdichte	27
2.4.2	Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Temperatur	32
3	Aktueller Stand der Forschung	35
3.1	Nanostrukturen als Sensormaterial	35
3.2	Entwicklung neuer Solarzellenkonzepte	39
3.3	Zusammenfassung und Ausblick	44

4	Evaneszenzfeldspektroskopie	47
4.1	Grundlagen der Evaneszenzfeldspektroskopie	47
4.2	Evaneszenzfeldspektroskopie mit ZnO-Nanodrähten	50
4.3	Ausblick	54
5	Methoden zur Lösung der Maxwell-Gleichungen im Frequenzraum	57
5.1	Grundlagen - Die Maxwellgleichungen	58
5.2	Kristallstruktur photonischer Kristalle und Wahl der Basisvektoren	61
5.3	MIT Photonic Bands	64
5.4	Methode der finiten Differenzen	64
6	Simulation der Wellenleitung von ZnO-Nanodrähten	65
6.1	Simulation einzelner Nanodrähte	67
6.2	Simulation von Nanodraht-Arrays	73
6.3	Vergleich der Simulationen von ZnO- und Silica-Nanodrähten	78
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	82
7	Qualitative Untersuchung der Wellenleitung in ZnO-Nanodrähten	83
7.1	Wellenleitung in einzelnen ZnO-Nanodrähten	83
7.2	Kopplungsmechanismen zwischen ZnO-Nanodrähten	88
7.3	Einfluss von Störungen und Defekten	91
7.4	Einfluss der transmittierten Wellenlänge	94
7.5	Ausblick	95
8	Hybride Solarzellen mit ZnO-Nanodrähten	99
8.1	Der PEDOT-PSS-Komplex	100
8.1.1	Leitfähigkeit organischer Halbleiter	101
8.1.2	Optische Eigenschaften des PEDOT-PSS-Komplexes	104
8.2	Neuartige ZnO-Nanodraht-basierte Polymer-Solarzelle	105

8.2.1 Funktionsweise und Kenngrößen einer Solarzelle	106
8.2.2 Funktionsweise der Polymer-Solarzelle mit ZnO-Nanodrähten	113
8.2.3 Herstellung der Proben	115
8.2.4 Charakterisierung des pn-Übergangs	118
8.3 Ausblick	123
9 Zusammenfassung	127
Literaturverzeichnis	129
Danksagung	141
Publikationsliste	143

1 Einleitung

Zinkoxid (ZnO) ist ein direkter II-VI-Halbleiter und aufgrund der Bandlücke von 3,37 eV und einer Exzitonenbindungsenergie von 60 meV bei Raumtemperatur ein geeigneter Kandidat für optische und optoelektronische Anwendungen im nahen ultravioletten Spektralbereich. Die Erforschung des Materialsystems ZnO umfasst den Bereich der Wachstumsmethodik ebenso wie die Untersuchung der optischen und elektrischen Eigenschaften. Bereits in den 50er und 60er Jahren begann die intensive Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet, das Interesse ließ jedoch nach, als das natürlich n-leitende Material nicht erfolgreich p-dotiert werden konnte. Für den Einsatz als optoelektronisches Element ist dies jedoch notwendig. Erst zu Beginn der 90er-Jahre stieg das Interesse an dem Halbleiter erneut und wurde verstärkt, als die Synthese von ZnO-Nanostrukturen möglich wurde. Diese Halbleiterstrukturen reduzierter Dimensionalität sollten eine geeignete Alternative zu den bis dahin etablierten Materialien Silizium (Si) und Galliumnitrid (GaN) bieten, da sie durch eine ausgeprägte Photolumineszenz im ultravioletten Spektralbereich gekennzeichnet sind. ZnO zeigt eine starke Tendenz zum selbstorganisierten Wachstum, so dass die Herstellung einer Vielzahl von Morphologien, wie z.B. Nanodrähten, Röhren, Nägeln, Bändern und Tetrapods, durch thermische Verdampfungs- und Kondensationsprozesse, nasschemische Abscheidung oder Elektrodeposition möglich ist. Das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis kann je nach Größe dieser Strukturen hohe Werte annehmen. Durch die fortgeschrittene Entwicklung der Wachstumsmethoden und Beschichtungsverfahren können heutzutage vor allem Nanodrähte in geordneter Struktur und kontrollierter Position auf Substraten hergestellt werden. Die optischen Eigenschaften von ZnO werden von Exzitonenprozessen dominiert. ZnO ist eine Substanz, die sehr gut zur Untersuchung grundlegender exzitoner Effekte geeignet ist. So ist neben dem Nachweis der Exzitonenarten und ihrer Wechselwirkungen auch eine stimulierte Emission in Abhängigkeit der optischen Anregungsdichte zu beobachten [1, 2]. Obwohl die Forschungsaktivitäten an ZnO-Nanodrähten stetig zunehmen, gibt es weiterhin Bedarf an der Klärung grundlegender Eigenschaften der Nanodrähte. Die aus der Literatur verfügbaren Untersuchungen der optischen Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte wurden größtenteils am Ensemble durchgeführt. Eine Charakterisierung einzelner Strukturen ist wegen der schwierigeren experimentellen Realisierbarkeit eher marginal vertreten. Innerhalb dieser Arbeit soll daher geklärt werden, ob die Eigenschaften eines Ensembles aus Nanostrukturen die Eigenschaften einzelner Strukturen widerspiegeln. Kommerzielles Anwendungspotential besitzen ZnO Nanostrukturen aufgrund der optischen und optoelektronischen Eigenschaften in Leuchtdioden im UV. Eine Dotierung

mit Lithium, Natrium oder Kupfer [3] erweitert den nutzbaren Spektralbereich durch das Auftreten von Emissionen im Grünen oder Roten. Eine p-Dotierung war bisher vor allem mit Stickstoff erfolgreich [4], die erreichten Dotandenkonzentrationen sind für Anwendungen jedoch zu gering und darüber hinaus nicht reproduzierbar und stabil herzustellen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten von ZnO-Nanostrukturen finden sich im Bereich der Detektion gasförmiger oder flüssiger Medien. Durch die Änderung der elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten konnten bereits Kohlenmonoxid [5], Ethanol [6] und Stickstoffoxid [7] sehr sensitiv und selektiv nachgewiesen werden. Der Einsatz von Nanostrukturen zur Detektion verspricht eine Miniaturisierung und Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von Detektionssystemen. Es existieren bereits Sensorkonzepte, die die wellenleitende Eigenschaft der ZnO-Nanodrähte ausnutzen, um eine evaneszente Wechselwirkung mit einem umgebenden Medium zu erreichen [8]. Eine theoretische Beschreibung der wellenleitenden Eigenschaften von Nanodrähten wurde intensiv für Silizium- und Siliziumoxid-Nanodrähte durchgeführt [9], diese Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte wurden bisher kaum studiert. Ein durch P. Yang et al. realisierter Evaneszenzfeldsensor aus einem einzelnen Nanodraht nutzt zwar dessen Wellenleitung aus, eine Signalauswertung geschieht jedoch über die Änderung im Absorptions- oder Fluoreszenzspektrums des Drahtes [8]. Es bleibt daher zu prüfen, ob die evaneszente Wechselwirkung von ZnO-Nanodrähten zum Nachweis relevanter Spezies auszunutzen ist.

Ein Einsatz von ZnO-Nanodrähten in der Photovoltaik wird derzeit untersucht und eröffnet ein neues Anwendungsgebiet. In den letzten Jahren wurde hoher Forschungsaufwand auf dem Gebiet der hybriden Solarzellen betrieben. Das aktive Element dieser Solarmodule soll aus Materialgemischen bestehen, welche derzeit im Labormaßstab hinsichtlich Effizienz, Stabilität und möglicher Fertigungsprozesse getestet werden. Die untersuchten Materialgemische bestehen beispielsweise aus leitenden Polymeren, Fullerenen, Farbstoffen und Halbleiter-Nanostrukturen [10, 11, 12, 13]. Erste hybride Module erreichen bisher nicht die Effizienz konventioneller Solarzellentypen aus monokristallinem Silizium mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 11 - 17 \%$ in der Produktion und ca. 33 % praktisch realisierter Module unter Laborbedingungen (siehe Kap. 3.2, Abb. 3.6) oder der Konzentrator-Zellen mit $\eta = 42,8 \%$ [14] Wirkungsgrad. Die Herstellungs- und Produktionskosten einiger neuartiger Entwicklungen werden jedoch auf einen Bruchteil der herkömmlichen Module geschätzt. Eine wirkliche Alternative zu fossilen Brennstoffen und der Kernenergie stellen Solarzellen erst dar, wenn kostengünstige und massenfertigbare Solarzellen zur Verfügung stehen. Die Verwendung von Polymeren und ZnO-Nanodrähten in Solarmodulen verspricht eine einfache Herstellung auf einer Vielzahl von Substraten, die flexibel beschaffen sein können. Durch eine Kombination aus p-leitenden Polymeren und n-leitenden Nanostrukturen können p-n-Übergänge realisiert werden. Der Komplex

gewährleistet über das ganze Volumen der Zelle geringe Abstände zwischen dem Ort der Photonenabsorption und der Ladungsträgerbildung, was zur Minimierung von Verlusten führt. Außerdem werden geschlossene Perkolationspfade zu den stromabgreifenden Kontakten angeboten. Das p-leitende konjugierte Polymer PEDOT:PSS ist aufgrund einer hohen Leitfähigkeit ein geeigneter Kandidat für photovoltaische Anwendung, und dient meist der verbesserten Diffusion von Ladungsträgern in hybriden Solarelementen. Vom Hersteller werden Lebensdauer von bis zu 10.000 h garantiert. Da das Polymer erst oberhalb einer Wellenlänge von 800 nm genügend Absorption zeigt, ist es jedoch nicht optimal geeignet für den Einsatz eines reinen Gemisches aus PEDOT:PSS und ZnO Nanodrähten. Das in Wasser lösliche Polymer lässt sich großflächig beispielsweise mit Tintendrucktechniken auf flexible Materialien aufbringen. ZnO-Nanodrähte lassen sich ebenfalls durch eine Reihe von Herstellungsverfahren auf flexiblen Substraten synthetisieren. Durch die geringe Dimension der Drähte und eine gute kristalline Qualität ist eine verlustarme Leitung von Ladungsträgern möglich. Der Abstand und die Lage der Bandlücken von PEDOT:PSS (5,3 eV - 3,3 eV) und ZnO (7,6 eV - 4,2 eV) ermöglichen einen Ladungstransfer der durch Photonenabsorption im Polymer angeregten Ladungsträger in die ZnO-Nanodrähte. Die Ladungsträgerkonzentration von ZnO lässt sich durch geeignete Dotierung mit Aluminium, Indium oder Gallium auf über 10^{20} cm^{-3} erhöhen. Dotiertes ZnO erreicht dadurch eine Leitfähigkeit im Größenbereich von Metallen. Die Vorteile und Grenzen eines Materialkomplexes aus PEDOT:PSS und ZnO-Nanodrähten für die Photovoltaik können durch die Charakterisierung ihres pn-Überganges und der Kenntnis ihrer grundlegenden Eigenschaften abgeschätzt werden. Die eine Energieumwandlung begrenzenden materialabhängigen seriellen Widerstände, Sperrströme und Schwellspannungen des Materialsystems sind anhand dieser grundlegenden Messungen bestimmbar.

Innerhalb dieser Arbeit soll sukzessiv das Anwendungspotential von ZnO-Nanodrähten im Bereich der Optik, der Detektion durch Ausnutzung der wellenleitenden Eigenschaften und in der Photovoltaik als Solarzellenmodul durch Erläuterung der theoretischen Grundlagen und den daran anknüpfenden Experimenten erörtert werden.

Das zweite Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit den grundlegenden optischen Eigenschaften der Halbleiter-Nanodrähte. Die für die Untersuchungen dieser Arbeit relevanten Wachstumsmethoden werden beschrieben. Am Ende des Kapitels werden Ergebnisse präsentiert, die die optischen Eigenschaften anhand von Photolumineszenz-Experimenten am Ensemble und einzelnen ZnO-Nanodrähten in Abhängigkeit der Temperatur und der Anregungsdichten detailliert aufklären.

Kapitel 3 fasst den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Sensorik mit Nanostrukturen und der Solarzellenforschung zusammen.

Die Kapitel 4-7 beschäftigen sich mit den wellenleitenden Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte, auf deren Grundlage ein Evaneszenzfeldsensor entwickelt werden soll. In das Thema führt eine theoretische Abhandlung zur Evaneszenzfeldspektroskopie und deren Grundlagen ein. Um die Anwendbarkeit von ZnO-Drähten in solchen Sensorsystemen zu belegen, werden im Anschluss die wellenleitenden Eigenschaften von einzelnen Drähten und des Nanodraht-Ensembles auf Grundlage der Maxwell-Gleichungen (Kapitel 5) simuliert. Die Ergebnisse der Simulationen werden in Kapitel 6 vorgestellt und zeigen, dass sich für bestimmte Drahtdurchmesser in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge ein sehr hohes evaneszentes Feld ausbildet, das zur effizienten evaneszenten Wechselwirkung mit umgebender Materie ausgenutzt werden kann. Die experimentelle Untersuchung der Wellenleitungseigenschaften von einzelnen ZnO-Nanodrähten in Kapitel 7 geschieht durch hoch auflösende Lichtmikroskopie und unter Beleuchtung im sichtbaren Spektralbereich. Der Einfluss von Defekten und Krümmungen der Drähte sowie das Auftreten evaneszenter Kopplung zwischen benachbarten Drähten wurden beobachtet und erörtert.

Die Anwendung von ZnO-Nanodrähten in Solarzellen wird in Kapitel 9 diskutiert. Das Kapitel umfasst sowohl die allgemeinen Grundlagen einer Solarzelle, als auch die Beschreibung der elektrischen Eigenschaften des aktiven Solarzellenkomplexes aus einem p-leitenden Polymer und n-leitenden ZnO-Nanodrähten. Messungen an einer unbeleuchteten Matrix belegen das Auftreten eines ausgeprägten pn-Übergangs. Die weiteren Anforderungen an die Solarzelle und mögliche Optimierungen werden diskutiert.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung und Bewertung der vorgestellten Ergebnisse sowie Anregungen für zukünftige Forschungsaktivitäten.

2 Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften von ZnO-Nanostrukturen beschrieben. Ein Einblick in die Kristall- und Bandstruktur von Zinkoxid bildet die Grundlage für eine ausführliche Beschreibung der optischen Prozesse, die im Kristall durch die Wechselwirkung mit Licht auftreten. Die Begriffe des freien Exzitons, gebundenen Exzitons und Phonons werden geklärt und grundlegende exzitonische Prozesse von Halbleitern erläutert. Innerhalb einer Kooperation mit dem Institut für Festkörperphysik der TU Bremen (T. Voss, L. Wischmeier) wurden an ZnO-Nanodraht-Proben Photolumineszenz-Experimente durchgeführt. Diese Experimente sollen die exzitonischen Prozesse in ZnO-Nanodrähten hinsichtlich des Temperaturverhaltens der bandkantennahen Photolumineszenz, des Verhaltens bei Hochanregung und des Vergleichs der exzitonischen Prozesse am Ensemble und einzelnen Strukturen systematisch klären. Die Ergebnisse werden im Anschluss an die theoretischen Betrachtungen vorgestellt.

2.1 Kristall- und Bandstruktur

Zinkoxid (ZnO) ist ein II-VI-Halbleiter und kristallisiert am häufigsten in der Wurzit-Struktur, deren schematischer Aufbau in Abb. 2.1 dargestellt ist. Das Bravaisgitter ist hexagonal sowie nicht inversionssymmetrisch und lässt sich der C_{6v}^4 Punktgruppe zuordnen [15].

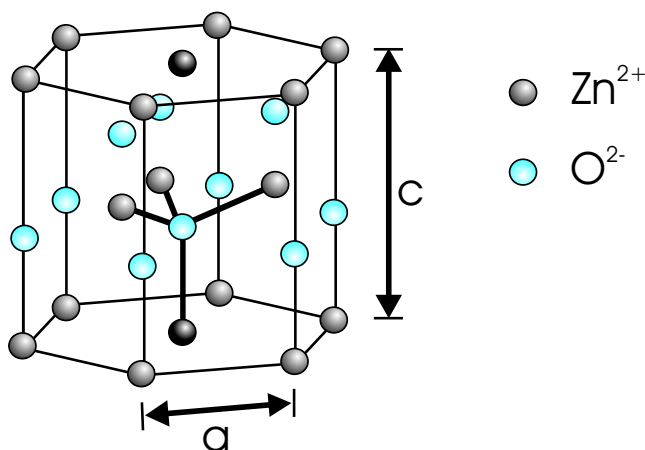


Abbildung 2.1: Wurzit-Struktur von ZnO aus Zink- und Sauerstoffionen-Ionen.

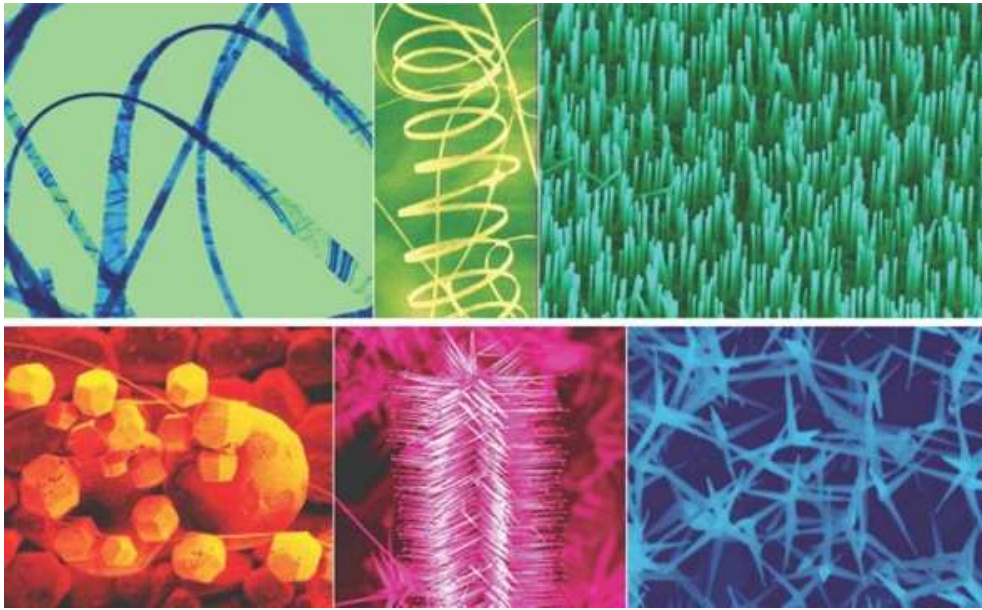


Abbildung 2.2: ZnO-Nanostrukturen hergestellt durch thermisches Verdampfen aus pulverförmigen Reaktionsgemischen [16].

Vier Zinkionen bilden einen Tetraeder mit einem Sauerstoffion im Zentrum, so dass eine sp^3 -kovalente Bindung besteht. Die Gitterkonstanten betragen $a = 0,329 \text{ nm}$ und $c = 0,520 \text{ nm}$. Da ZnO eine starke Tendenz zum selbstorganisierten Wachstum aufweist, wird bereits seit mehreren Jahren intensiv an der Herstellung von Nanostrukturen unterschiedlicher Morphologien und Eigenschaften geforscht. Die ZnO-Nanostrukturen wachsen beispielsweise zu Nanosäulen oder -drähten, Bändern, Kämmen oder Tetrapods. Eine Auswahl an Morphologien ist in Abb. 2.2 zu sehen. Viele dieser Formen lassen sich bereits kontrolliert herstellen und funktional einsetzen. Zur Herstellung ganz bestimmter Strukturen ist ein sehr genaues Einstellen der Reaktionsbedingungen der Wachstumsmethoden notwendig, die später in diesem Kapitel beschrieben werden. Die Wahl des geeigneten Substratmaterials, auf dem das Wachstum stattfindet, hängt im Wesentlichen von der Gitterfehlانpassung von ZnO zum Substrat ab. Die Gitterfehlانpassung gibt den Unterschied zwischen der Gitterkonstanten a_{ZnO} von ZnO und dem Substrat a_{Sub} an. Sie ist für Saphir (11-20) und GaN sehr gering. Trotz eines Kompromisses in der Gitteranpassung werden oft weniger geeignete Substratmaterialien eingesetzt, um eine Implementierung in unterschiedlichen Anwendungen zu ermöglichen. Es existieren jedoch Wachstumsmethoden, für die der Einfluss der Gitterstruktur des Substrates gegenüber der Nanostruktur vernachlässigbar klein ist.

Die optischen und elektrischen Eigenschaften von ZnO machen diese Nanostrukturen für eine Reihe von Anwendungen interessant. ZnO besitzt eine Bandlücke von $E_g \approx 3,37 \text{ eV}$

bei Zimmertemperatur und ist durch eine relativ starke ionische Bindung der Zn^{2+} - und O^{2-} -Ionen im Kristall gekennzeichnet. Das Leitungsband (LB) wird durch die unbesetzten 4s-Orbitale des Zinkions gebildet. Das Valenzband (VB) wird aus den besetzten 2p-Orbitalen des Sauerstoffions gebildet und besteht aus drei Subbändern (Abb. 2.3) mit etwa gleichen Bindungsenergien von 60 meV zum Leitungsband. Die Subbänder entstehen durch den Einfluss des Kristallfeldes mit einer Aufspaltungsenergie von 50 meV und der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit einer Aufspaltungsenergie von ca. 5 meV. Entsprechend ihrer energetischen Lage erfolgt die Bezeichnung als A-, B- und C-Subband. Das A-Subband besitzt die höchste energetische Lage (Abb. 2.3).

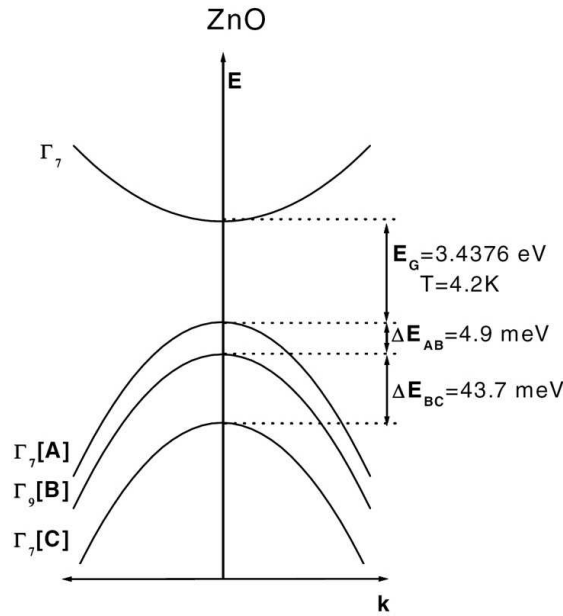


Abbildung 2.3: Bandstruktur und Symmetrie von ZnO mit drei aufgespaltenen Valenzbändern (A, B, C) und den entsprechenden Energieabständen [17].

Die Exzitonen, bestehend aus einem Elektron des Leitungsbandes und einem Loch aus einem der drei Subbänder, besitzen demnach eine Bindungsenergie von 60 meV. Sie werden hinsichtlich des beteiligten Subbandes als A-, B- und C-Exziton bezeichnet. Es existieren außerdem Biexzitonen und Exzitonenmoleküle aus zwei Exzitonen, deren Bindungsenergien in den Referenzen [18, 19, 20] zu finden sind.

2.2 Exzitonische Prozesse in Halbleitern

Aufgrund der großen Bandlücke von ZnO, die zur Photolumineszenz im ultravioletten Spektralbereich (UV) führt, und einer hohen Exzitonen-Bindungsenergie (60 meV) bei

Raumtemperatur sind ZnO-Nanostrukturen geeignete Kandidaten für optische und optoelektronische Anwendungen.

Die Messung der Photolumineszenz (PL) von ZnO-Nanostrukturen ist ein geeignetes Spektroskopieverfahren, um die optischen Eigenschaften zu untersuchen und gleichzeitig Rückschlüsse auf die kristalline Qualität der Proben zu ziehen. Die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren geschieht dabei durch optische Anregung des Materials mit einer kontinuierlichen Strahlungsquelle (cw-Laser) und führt zu einem Prozess der Thermalisierung, falls die zugeführte Energie größer ist als die Bandlückenenergie des Materials. Aus dem angeregten Zustand relaxieren die Elektronen und Löcher zu den Bandkanten. Im Anschluss kann eine Rekombination unter Erzeugung eines Photons auftreten, wenn die Struktur von guter Qualität ist und wenige Störstellen aufweist. Die Energie des erzeugten Photons ist von der Art des Elektron-Loch-Paares abhängig, die als freie oder gebundene Exzitonen vorliegen können.

Das Auftreten von Störstellen, wie z.B. Fremdatome, Gitterbaufehler oder Fehlstellen, führt in einem realen Halbleiter zu einer Bindung der Exzitonen an diese Defekte, so dass Energieniveaus auftreten können, die innerhalb der Bandlücke liegen. Ist der Abstand zwischen dem Valenz- oder Leitungsband zu diesen Energieniveaus klein, werden diese Störstellen als flache Störstellen bezeichnet. Tiefe Störstellen sind Energieniveaus von Defekten, die einen höheren Abstand zum Valenz- oder Leitungsband aufweisen und energetisch etwa in der Mitte der Bandlücke liegen. Die thermische Energie der Ladungsträger reicht in diesem Fall nicht mehr zur Ionisierung der Fremdatome aus. Das Photolumineszenzspektrum von ZnO-Strukturen ist außerdem durch Emissionslinien gekennzeichnet, die durch Streuung an optischen Phononen auftreten.

Zum Verständnis der exzitonenischen Prozesse von Halbleitern folgt nun eine Begriffsklärung und die Erläuterung der Phänomene, die im Material durch die Wechselwirkung mit Licht verursacht werden.

2.2.1 Freie und gebundene Exzitonen

Exzitonen sind neutrale, durch Coulomb-Anziehung gebundene Elektronen-Loch Paare, die beim Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband eines Halbleiters entstehen. Sie können auf ähnliche Weise wie ein Wasserstoffatom, das aus Proton und Elektron besteht, beschrieben werden. Das Elektron fällt nach kurzer Zeit (weniger als $\tau = 10^{-9}$ s bei II-VI Halbleitern, [21]) unter Emission eines Photons oder durch die Anregung von Phononen (Gitterschwingungen) in das Loch des Valenzbandes zurück. Aufgrund der direkten Bandstruktur von Zinkoxid ist dazu eine Photonenenergie größer als die Bandlücke notwendig. Um die Schrödingergleichung für ein Exziton aufzustellen, ist es sinnvoll, es als Wannier-Exziton zu betrachten, d.h. Elektron und Loch besitzen einen

großen Abstand im Vergleich zur Gitterkonstante voneinander [21]. Da es sich bei der Wechselwirkung von Elektron und Loch in erster Näherung um ein Coulomb-Potential handelt, in das die Dielektrizitätskonstante ε des Kristalls eingeht, lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon|r_e - r_h|} \right] \psi = E\psi. \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung bezeichnet E die Energieeigenwerte und ψ die Wellenfunktion des Exzitons. Die Größen m_e^* und m_h^* sind die effektiven Massen des Elektrons bzw. des Loches. Unter Verwendung der Relativ- und Schwerpunktkoordinaten sowie der effektiven Gesamtmasse $M = m_e^* + m_h^*$ und der Relativmasse $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ führt dies zu der Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{\hbar^2}{M} \Delta_R - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \right] \psi = E\psi. \quad (2.2)$$

Das Spektrum eines Exzitons:

$$E_{ex} = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 \varepsilon^2} \cdot \frac{1}{l^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (2.3)$$

ähnelt dem eines Wasserstoffmoleküls. Der erste Term entspricht der Bindungsenergie des Exzitons, der zweite Term dessen kinetischer Energie in Abhängigkeit des Wellenvektors K des Exzitons im Schwerpunkt R . Im Grundzustand ($l = 1$) des Exzitons beträgt die Energie:

$$E_{ex}(l = 1) = -\frac{\mu}{m} \frac{1}{\varepsilon^2} 13,6 eV. \quad (2.4)$$

Der Abstand der Energiezustände zur Absorptionskante des Materials wird mit zunehmendem l kleiner.

Die bisher beschriebenen Exzitonen werden auch als **freie Exzitonen** bezeichnet. Die räumliche Ausdehnung (Bohr-Radius) eines Exzitons beträgt in Analogie zum Wasserstoffatom:

$$\alpha_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2}. \quad (2.5)$$

Durch die optische Anregung eines freien Exzitons rekombinieren diese unter Emission eines Photons der Energie:

$$h\nu = E_G - E_{ex} + E_{kin}. \quad (2.6)$$

E_G ist die Bandlückenenergie.

Eine weitere Gruppe der Exzitonen bilden **gebundene Exzitonen**, die durch die Anlagerung eines Exzitons an Gitterfehler, wie z.B. Fremdatome, Fehlstellen oder strukturelle Defekte im Kristall entstehen und typisch für II-VI Halbleiter sind. Diese Lokalisierung führt zu wesentlichen Unterschieden gegenüber den Eigenschaften der freien Exzitonen. Die Absorptionslinien liegen gegenüber denen der freien Exzitonen weiter von der Absorptionskante des Kristalls entfernt. Aus dieser Differenz lässt sich die Anlagerungsenergie

des Exzitons an die Fehlstelle bestimmen. Das Photolumineszenzspektrum weist eine starke Linienverbreiterung bzw. höhere Halbwertsbreiten im Spektrum auf, wenn viele freie Exzitonen am Rekombinationsprozess beteiligt sind. Ihre zusätzliche kinetische Energie verursacht die Verbreiterung der Linien des Photolumineszenzspektrums. Ein stark dotierter Halbleiter oder eine erhöhte Anzahl von Störstellen und Defekten im Material führt zu einer Verringerung der Wahrscheinlichkeit der Bildung freier Exzitonen, sie verlieren an kinetischer Energie und sind lokal gebunden. Die Energie eines von gebundenen Exzitonen emittierten Photons enthält daher keinen Term für die kinetische Energie, jedoch einen Term E_{bind} , der Bindungsenergie an die Störstelle:

$$h\nu = E_G - E_{ex} - E_{bind}. \quad (2.7)$$

An der Rekombination von Exzitonen können Phononen beteiligt sein, auch wenn es sich um einen direkten Halbleiter handelt. Die Energie des benötigten Photons verringert sich dann um die Anzahl der am Prozess beteiligten gequantelten Phononenenergien [22, 21]. Die Bandkante eines Halbleiters lässt sich durch Messung des Absorptionsspektrums bestimmen, da für den Absorptionskoeffizienten α der Formalismus:

$$\alpha = A^*(h\nu - E_G)^{1/2} \quad (2.8)$$

mit der Konstante:

$$A^* \approx \frac{e^2(2\mu)^{3/2}}{nch^2m_e^*} \quad (2.9)$$

gilt. n ist der Brechungsindex des Materials. In Abbildung 2.4 ist die Lage von Exzitonenniveaus unterhalb des Leitungsbandes skizziert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Energie eines Photons zur Anregung in ein Exzitonenniveau um die Exzitonenbindungsenergie E_{bind} gegenüber der Energielücke E_G des Halbleiters herabgesetzt ist. Im Absorptionsspektrum in Abbildung 2.5 erscheint dieser Übergang als Überhöhung; aus der Gestalt der Kurve lässt sich die Lage der Bandkante und die Höhe der Exzitonen-Bindungsenergie bestimmen. Höhere Exzitonenzustände rufen weitere Peaks hervor, welche mit steigender Ordnungszahl rasch an Intensität abnehmen.

2.2.2 Exziton-Polariton

Das Polariton ist ein Quasiteilchen, das die Wechselwirkung von polarisierten elementaren Einheiten im Festkörper (z.B. Exziton oder Phonon) mit elektromagnetischen Feldern (Photonen) beschreibt. Eine elektromagnetische Welle erzeugt im Kristall eine Polarisaton, beispielsweise in Form eines Elektron-Loch-Paares. Dieses Exziton ist wiederum Quelle einer Polarisaton, da es ein Photon durch Rekombination emittiert, das wieder absorbiert

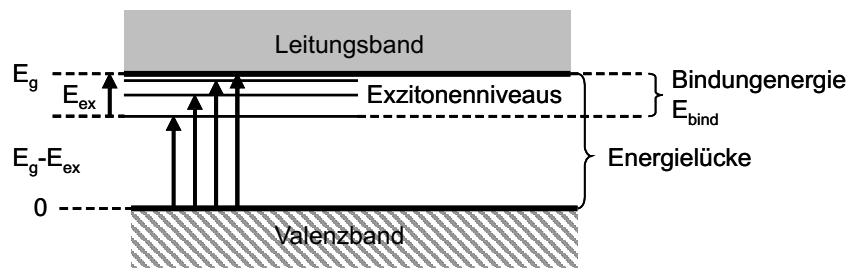


Abbildung 2.4: Schema der Energiebänder mit direkten optischen Übergängen in Exzitonenniveaus (nach [23]).

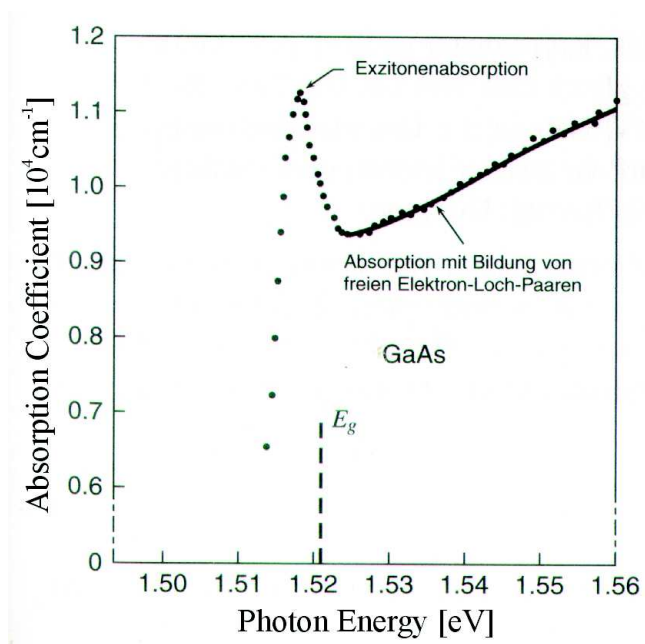


Abbildung 2.5: Einfluss der Exzitonenniveaus auf das Absorptionsspektrum bei niedrigen Temperaturen [23].

werden kann und dadurch ein Exziton erzeugt. In Abbildung 2.6 ist die Dispersionsrelation des Exziton-Polaritons dargestellt. Es besteht aus dem oberen (UPB) und unteren (LPB) Polariton-Zweig. Außerdem enthält die Zeichnung eine gestrichelte Gerade, die den photonartigen Bereich kennzeichnet, sowie eine parabelförmige gestrichelte Kurve, die den exzitonartigen Bereich kennzeichnet. Besitzt ein Polariton eine Energie, die viel größer als E_L oder kleiner als E_0 ist, so zeigt es photonischen Charakter. Bei der Anregung im Exziton-Bereich entstehen polaritonische statt einfacher exzitonischer Resonanzen. Es existieren zu jeder Energie oberhalb der Exzitonen-Resonanz zwei ausbreitungsfähige Polaritonen, deren k -Wert unterschiedlich ist. Polaritoneffekte treten vor allem bei tiefen Temperaturen im Photolumineszenz- oder Absorptionsspektrum auf, werden allerdings bei zunehmender Temperatur gedämpft und können infolge dessen nicht mehr beobachtet werden.

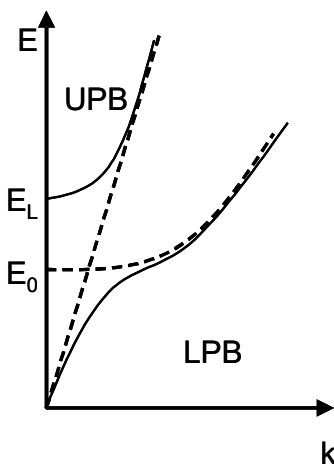


Abbildung 2.6: Dispersionrelation eines Exziton-Polaritons. Die Dispersion des Photons (Gerade durch Ursprung) und des Exzitons (Kurve durch E_0) sind gestrichelt eingezeichnet.

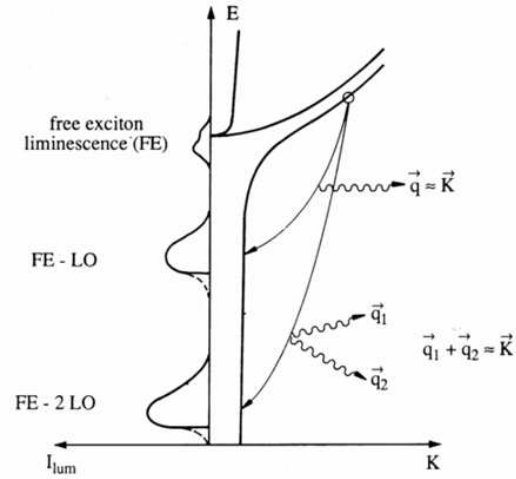


Abbildung 2.7: Schema der Exziton-Phonon-Streuung unter Beteiligung von Phononen mit einem Impuls q_i . Die entsprechende Photolumineszenz ist auf der anderen Seite des Graphen zu jedem Phonon gekennzeichnet [24].

2.2.3 Exziton-Phonon-Streuung

Phononen sind delokalisierte Quasiteilchen, die als vereinfachtes Modell der Gitterschwingungen in einem Kristall dienen und bezüglich ihrer Phase in akustische und optische Phononen unterschieden werden. Schwingen die Atome eines Kristalls in Phase wird von

akustischen Phononen gesprochen. Eine gegenphasige Schwingung wird als optisches Phonon bezeichnet und führt zu der Ausbildung eines Dipolmomentes, das eine Kopplung mit Licht zulässt. Die Fröhlich-Wechselwirkung [25] beschreibt die Wechselwirkung von longitudinalen optischen Phononen (LO) mit Ladungsträgern im Kristall und führt im Falle des ZnO mit ionischem Charakter zu einer Kopplung von Exzitonen und LO-Phononen. Die Verzerrung des Kristallgitters aufgrund positiver und negativer Ladungen, welche in diesem Fall den Exzitonen entsprechen, führt zu einer gegenphasigen Auslenkung innerhalb der primitiven Einheitszelle. Die Verzerrung des Kristallgitters lässt sich als Superposition von LO-Phononen beschreiben.

ZnO ist ein Halbleiter mit polarer Bindung, so dass ein Zerfall von Exziton-Polaritonen, die unter Aussendung eines Photons eigentlich nur bei kleinen k -Werten zerfallen, unter Beteiligung von Phononen auch bei höheren k -Werten unter Impulserhaltung auftreten kann. Das Prinzip der Exziton-Phonon-Streuung ist in Abb. 2.7 dargestellt. Rechts im Diagramm ist die Rekombination der Exzitonen unter Beteiligung von Phononen ($m=1, 2, \dots$) mit Impulsen q_i ($i=1, 2, \dots, m$) skizziert. Auf der linken Seite ist entsprechend das Erscheinungsbild im Photolumineszenzspektrum ersichtlich. Die unter Beteiligung von Phononen emittierten Photonen im Spektrum werden Phononenrepliken genannt, deren Linienform aus der Boltzmann-Verteilung und dem Verlauf der Exzitonenzustandsdichte zusammengesetzt ist:

$$I_{Phonon} \approx (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_{LO})^{\frac{5}{2}-m} \cdot \exp\left(\frac{-(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_{LO})}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Es sind $\hbar\omega_0$ die Energie des bei der Exzitonenrekombination ($k=0$) emittierten Photons und $\hbar\omega_{LO}$ die LO-Phononenenergie. Eine ausführliche Beschreibung dieses Zusammenhangs ist in [26] zu finden. Die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses wird besonders deutlich bei der Betrachtung der spektralen Positionen zweier am Prozess beteiligten Phononen und deren Position im PL-Spektrum [26]:

$$(\hbar\omega)_m^{max} = (\hbar\omega)_m + \left(\frac{5}{2} - m\right) k_B T. \quad (2.11)$$

$(\hbar\omega)_m^{max}$ ist die spektrale Position des Intensitätsmaximums des emittierten Photons, $(\hbar\omega)_m$ die spektrale Position der Phononreplik. Eine weitere Temperaturabhängigkeit ist durch die Abnahme der Bandlücke mit steigender Temperatur gegeben, welche durch die Ausdehnung des Gitters mit der Temperatur hervorgerufen wird. Die Abnahme der Bandlücke steigt quadratisch mit der Temperatur. Ein Formalismus ist durch die empirische Varshni-Formel in [27] gegeben.

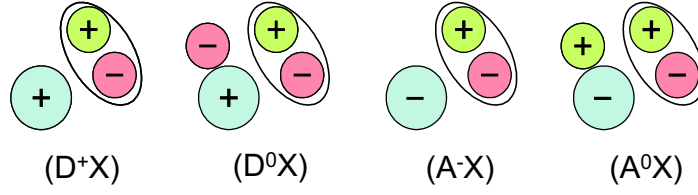


Abbildung 2.8: Exzitonen-Komplexe an Störstellen: Ionisierter Donator (D^+X), neutraler Donator (D^0X), ionisierter Akzeptor (A^-X), neutraler Akzeptor (A^0X) an gebundenem Exziton (von links nach rechts).

2.2.4 Störstellenübergänge

In Abbildung 2.8 sind mögliche Teilchenkomplexe dargestellt, die bei der Anlagerung von Exzitonen an Donatoren bzw. Akzeptoren im Kristall entstehen können. Diese Störstellen können sowohl neutral als auch ionisiert sein. Eine Unterscheidung erfolgt in der Anlagerung an ionisierte Donatoren (D^+X), neutrale Donatoren (D^0X), ionisierte Akzeptoren (A^-X) und neutrale Akzeptoren (A^0X), die Dreiteilchen- und Vierteilchenkomplexe bilden. Die Stabilität oder Lokalisierungsenergie der Dreiteilchenkomplexe ist durch das Verhältnis der effektiven Massen $m_e^*/m_h^* = \sigma$ gegeben [28]. Eine gute Stabilität der D^+X -Komplexe ist für $\sigma \leq 0,5$ und der A^-X -Komplexe für $\sigma \geq 0,5$ gewährleistet. Im PL-Spektrum von ZnO können vor allem D^+X -Komplexe beobachtet werden [29], da die Stabilität dieses Vierteilchenkomplexes ebenso wie die des A^0X -Komplexes unabhängig von den relativen Massen ist. Die Intensität der D^0X - und A^0X -Peaks im Spektrum ist von der Konzentration der Störstellen abhängig. In n-Halbleitern sind D^0X -Komplexe und in p-Halbleitern A^0X -Komplexe dominant, so dass in den Photolumineszenzspektren des undotierten aber natürlich n-leitenden ZnO das Auftreten von D^0X -Komplexen zu beobachten ist. Eine zusätzliche n-Dotierung von ZnO ist durch eine Reihe von Elementen möglich, die in Referenz [17] angegeben sind. Das Einbringen von Akzeptoren in ZnO zur p-Dotierung stellt bisher ein Problem dar. Neben dem Einbringen der entsprechenden Atome im Kristall ist eine optische oder elektrische Aktivierung und spätere Ausnutzung der Dotierung nur zu erreichen, wenn der Effekt der p-Dotierung nicht durch andere Effekte überlagert wird. Dazu zählen beispielsweise andere Donatoren im Kristall, Sauerstofffehlstellen oder Zink auf Zwischengitterplätzen. Das Einbringen von Akzeptoren ist schwierig, da sich Elemente der Gruppe I auf Zwischengitterplätzen und der Gruppe V auf Antisite-Positionen im Kristallgitter einbauen [30]. Bisher war vor allem die p-Dotierung mit Stickstoff erfolgreich, dessen Radius ungefähr mit dem von Sauerstoff übereinstimmt. Die Implementierung von Stickstoff wurde vor allem für ZnO-Schichten während verschiedener Wachstumsverfahren [4] untersucht, aber auch eine nachträgliche Implementierung durch Ionenimplantation [31] ist möglich. Trotz erfolgreicher Implantationen von Akzeptoren in ZnO stellt die Repro-

duzierbarkeit und Nutzung der p-Leitung immer noch ein Problem dar.

2.3 Synthese von ZnO-Nanodrähten

In den letzten Jahren sind eine Vielzahl von Wachstumsmethoden zur Herstellung von ZnO-Nanodrähten entwickelt und hinsichtlich der Größenverteilung, kristalliner und optischer Qualität sowie ihrer Positionskontrolle optimiert worden. Zu diesen Verfahren gehören unter anderem:

- Abscheidung aus der Dampfphase, (Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus) [32, 33],
- Wachstum aus wässrigen Lösungen [34, 35],
- Metalorganische (MOCVD) und chemische Gasphasenepitaxie (CVD) [36, 37],
- "Pulsed Laser Deposition" (PLD) [38],
- Elektrodepositionsverfahren [39].

Die für diese Arbeit relevanten Wachstumsmethoden, die zur Herstellung der verwendeten Proben dienten, sollen nun vorgestellt werden.

2.3.1 VLS - Mechanismus

1964 beobachteten Wagner et al. [32] erstmals das Wachstum von Silizium-Nanostrukturen bei hohen Temperaturen unter Verwendung eines Goldfilms als Katalysator. Mit steigendem Interesse für den Halbleiter Zinkoxid wurde dieses Verfahren zur Synthese von ZnO-Nanostrukturen adaptiert. Dieser sogenannte Vapor-Liquid-Solid-Prozess (VLS) ist schematisch in Abb. 2.9 dargestellt. Grundlage des Verfahrens bildet eine eutektische Legierung aus Zink (Zn) und Gold (Au). Zn lagert sich bevorzugt an dem als Katalysator dienenden Au an, das sich auf einem Substrat befindet. Diese Affinität ermöglicht die Kontrolle der Positionierung der Nanostrukturen.

Wie im Schema zu erkennen ist, bilden sich im Schritt (I) auf einem mit wenigen nm dicken Au bedampften Substrat ab einer Temperatur von 600°C flüssige Goldinseln auf der Oberfläche. Zn lagert sich bevorzugt an diesen Goldtropfen an und bildet mit Au eine Legierung. Dies hat einen Volumenanstieg des Tropfens und die Änderung des Mischungsverhältnisses beider Komponenten zur Folge. Die Kristallisierung von ZnO beginnt unter dem Au-Zn-Tropfen, wenn die Legierung in Sättigung geht und die kristalline Phase von Zn und die flüssige Phase der Legierung koexistieren. Das Phasendiagramm für Zn und Au ist [40] zu entnehmen. Der Zustrom von Zn-Dampf erhöht diese Abscheidung, da das Wachstum aus

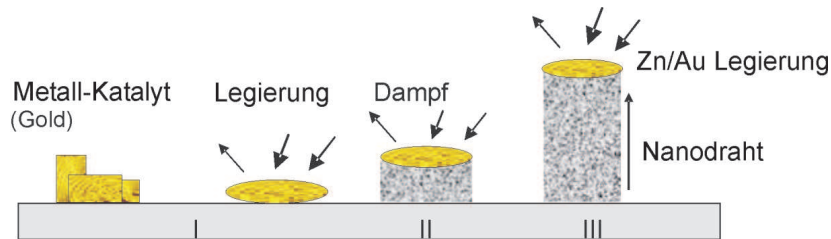


Abbildung 2.9: VLS-Verfahren zur Herstellung von ZnO-Nanodrähten in einem horizontalen Rohrfen bei hohen Temperaturen aus einem Reaktionsgemisch aus ZnO- und Graphitpulver.

der Legierung heraus energetisch günstiger ist, als eine Zweitnukleation am kristallinen Draht. Die Vorzugsrichtung dieses Wachstums befindet sich entlang der c-Achse von ZnO aufgrund anisotroper Wachstumsgeschwindigkeiten. Die Reoxidation von Zn zu ZnO geschieht unter Zufuhr eines Sauerstoffträgers, der im Fall des VLS-Mechanismus CO_x ist. Das Erzeugen des Zink-Dampfes und das Bereitstellen eines Sauerstoffträgers kann durch verschiedene physikalische oder chemische Prozesse geschehen.

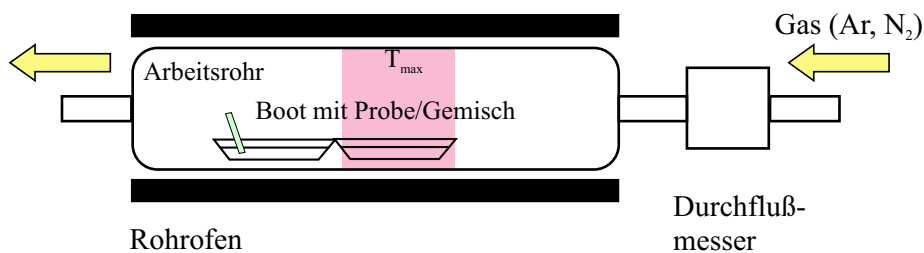


Abbildung 2.10: Schema der Position von Probe und Gemisch im Rohrfen, der von einem inerten Gas durchströmt wird. Das Boot mit dem Reaktionsgemisch aus ZnO- und C-Pulver ist in einem Bereich homogener Temperaturverteilung und maximal eingestellter Temperatur (ab 1100°C) des Ofens positioniert.

Eine besonders einfache Herstellung dieser Komponenten geschieht innerhalb eines horizontalen Rohrfens (Abb. 2.10), indem ein Gemisch aus ZnO- und Graphitpulver (C) mit molarem Mischungsverhältnis von 1:1 im Bereich maximaler Temperatur platziert und zur Reaktion gebracht. Eine Reduktion von ZnO mit C zu Zn-Dampf geschieht bei 1100°C - 1300°C [41]. Durch ein inertes Trägergas wird der entstandene Zinkdampf zum goldbeschichteten Substrat geführt, wo ab einer Temperatur von 758°C (eutektischer Punkt) in einem niedriger temperierten Heizbereich des Ofens die Abscheidung von Zn auf Au geschieht. Der Durchmesser der Drähte hängt von der Dicke des Goldfilms ab, die Position der Drähte von der Art der Strukturierung des Films. Der schematische Aufbau des Rohrfens, in dem sich ein Quarzglasboot mit dem Gemisch aus ZnO- und C-Pulver im Bereich

maximal eingestellter Temperatur befindet und die Probe abwärts des Trägergasstromes bei geringerer Temperatur angeordnet ist, ist in Abb. 2.10 dargestellt.

Die Kontrolle einer einheitlichen Größe der ZnO-Nanodrähte ist während des Wachstums sehr schwierig. Aufgrund der Ostwald-Reifung der Goldinseln wachsen größere Inseln auf Kosten der kleineren schneller heran und führen zur Inhomogenität in der Größenverteilung. Obwohl ein verbleibender Goldtropfen am Ende eines Nanodrahtes typisch ist für das VLS-Wachstum, ist auch beobachtet worden, dass der Goldtropfen während des Wachstumsprozesses von der Spitze des Drahtes herunterfällt, sich danach an der Seite, am Substrat oder im Draht befindet, oder auch fehlt [42]. Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde die Topographie von Goldfilmen auf unterschiedlichen Substraten nach dem Erhitzen im Rohrofen untersucht.

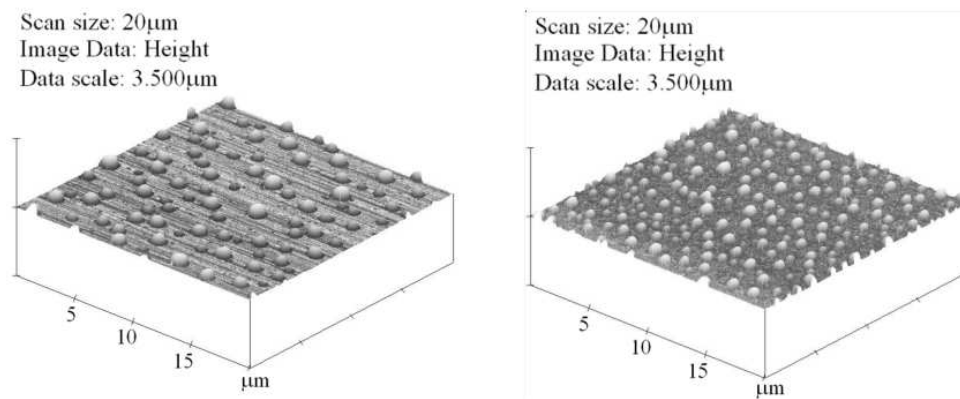


Abbildung 2.11: AFM-Aufnahme von Goldinseln auf Silizium (links) und Saphir (rechts) nach Erhitzen eines 20 nm-Goldfilmes im Rohrofen bei 1100 °C.

Wie Abb. 2.11 zeigt, ist der Durchmesser der während des Erhitzens im Ofen entstandenen Goldinseln vom Substrat abhängig. Innerhalb des abgebildeten Probenausschnittes beträgt der Durchmesserunterschied der Goldinseln eines ursprünglich 20 nm dicken Films auf Silizium (001) und Saphir (110) bei gleichen Aufheizbedingungen $\Delta D = 330$ nm. Durchschnittliche beträgt der Durchmesser von insgesamt 169 Goldinseln auf Saphir $D = 811$ nm (Varianz: 520 nm - 1340 nm) und von ca. 80 Goldinseln auf Silizium $D = 1141$ nm (Varianz: 670 nm - 1650 nm). Die Größenverteilung ist zudem homogener auf Saphir als auf Silizium.

Die von der Firma Physical Electronics (Model PHI 700) an ZnO-Nanodraht-Proben auf Silizium durchgeführte Auger-Elektronen-Spektroskopie führt zu genaueren Erkenntnissen über die Oberflächenzusammensetzung der Nanostrukturen. In Abb. 2.12 (links) sind zwei Nanodrähte abgebildet, die einen Gold-Tropfen an der Endfacette aufweisen. Die in Abhängigkeit des Materials eingefärbte Darstellung rechts zeigt eindeutig, dass der Tropfen

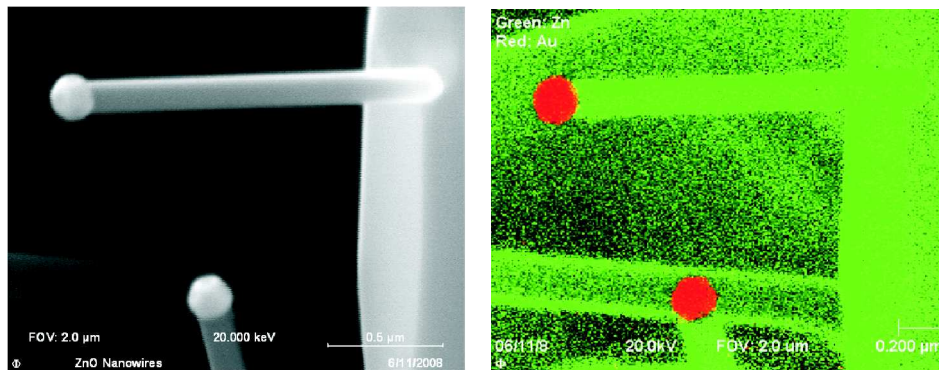


Abbildung 2.12: Links: REM-Aufnahme von ZnO-Nanodrähten auf einem Si-Substrat mit Goldtropfen am Ende des Drahtes. Rechts: Augeranalyse als zweifarbige Abbildung, Zink ist grün und Gold rot eingefärbt.

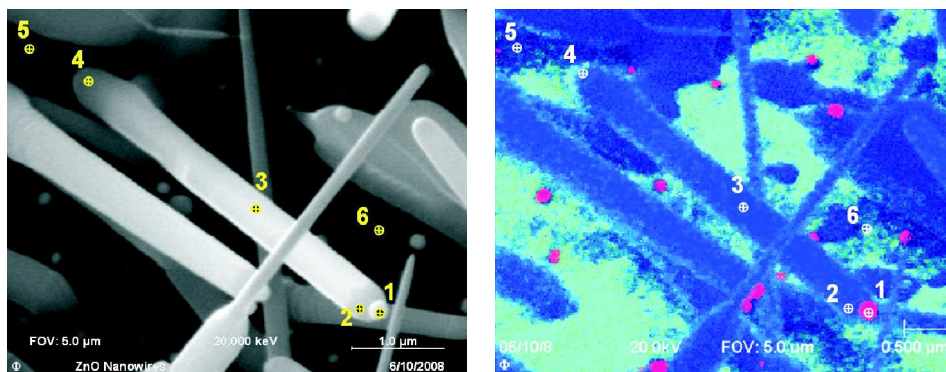


Abbildung 2.13: REM-Aufnahme von ZnO-Nanodrähten auf Si-Substrat (links) und Augeranalyse als dreifarbige Abbildung (rechts). Zn ist blau, Si cyan und Au rot eingefärbt. Die Nummerierungen beziehen sich auf die Messpositionen der Augerspektren in Abb. 2.14.

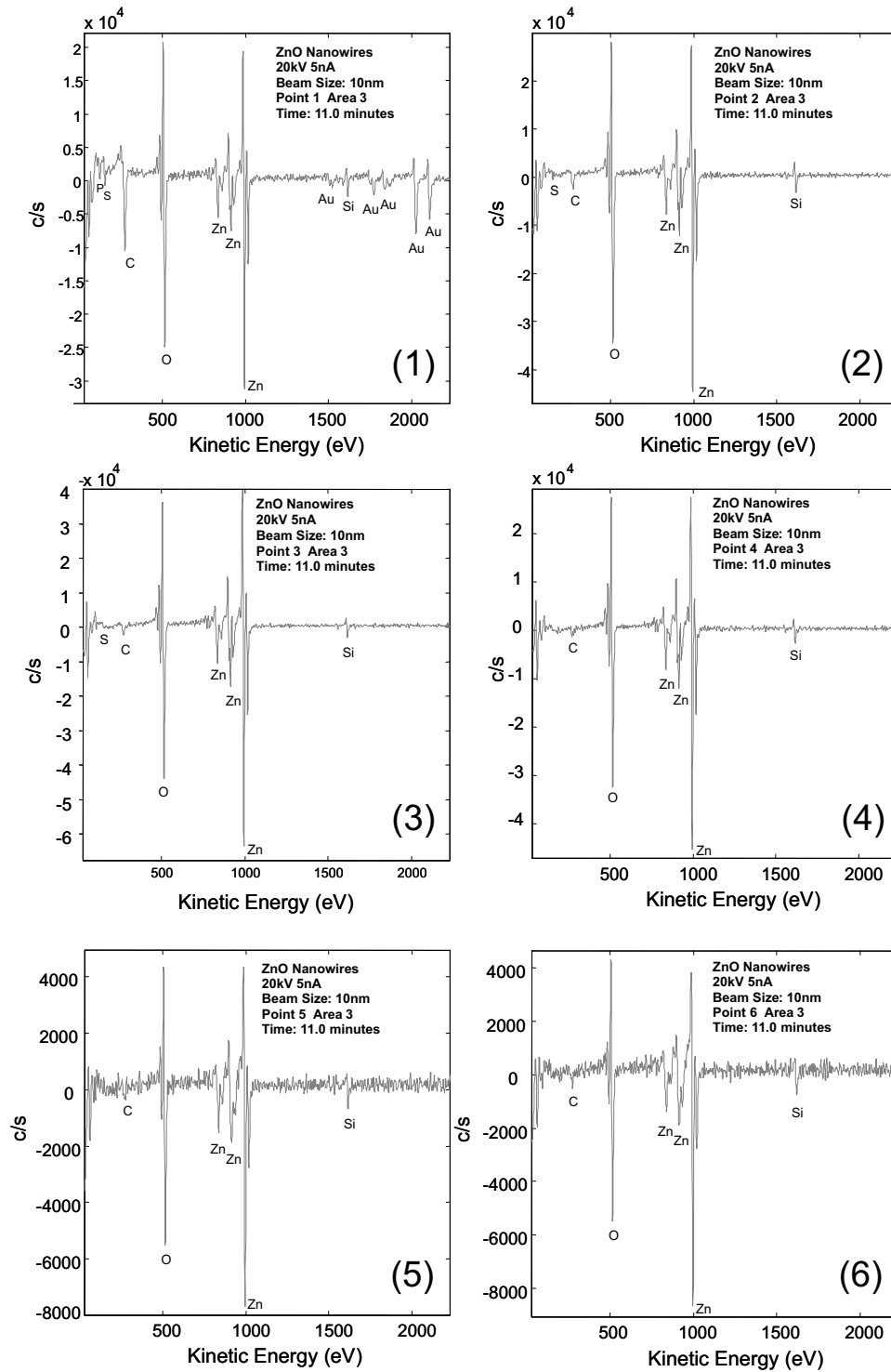


Abbildung 2.14: Augerspektren an unterschiedlichen Stellen der Probe. (1) Goldkugel, (2) Nanodrahtspitze, (3) Nanodraht-Mitte, (4) Nanodraht-Ende und (5)/(6) Substrat (vgl. Abb. 2.13).

fen am Ende des Drahtes aus Gold besteht und der Draht Zinkatome des ZnO enthält. Abb. 2.13 zeigt eine ähnliche Aufnahme an einer weiteren Probenstelle. Am Ende der Drähte ist jeweils ein kleiner Goldtropfen zu sehen. Eine grobe Analyse der Zusammensetzung der gezeigten Probe ist in der dreifarbigigen Abbildung 2.13 (rechts), einer Kombination aus REM-Aufnahme und farbig gestalteter Augeranalyse zu sehen. Goldatome der Goldtropfen, Zn der ZnO-Nanodrähte und Si des Siliziumsubstrates können identifiziert werden. Eine detaillierte Auger-Analyse der in der Abbildung mit Nummern gekennzeichneten Probenstellen wurde durchgeführt, um die Zusammensetzung der Oberfläche der (1) Goldkugel, (2) Nanodrahtspitze, (3) der Nanodraht-Mitte, (4) des Nanodraht-Endes, und (5)/(6) des Silizium-Substrates (ortsabhängig) zu untersuchen. Abb. 2.14 zeigt die Auger-Spektren dieser Positionen. Der Goldtropfen (1) besteht vor allem aus Zink- und Goldatomen, die eine Legierung während des VLS-Wachstums bildeten. Zudem sind Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen worden, die während der Reoxidation von Zink mit CO_x zum Draht transportiert wurden. Auf der Oberfläche des Goldtropfens kann dies auf bereits oxidiertes Zn hinweisen und Reste von Kohlenstoff, die bei der Reoxidation aus CO_x gebildet wurden. Spuren von Si weisen auf eine Verunreinigung des Goldes hin, die vor dem Beginn des Wachstumsprozesses oder beim Erhitzen des Goldfilms bzw. der Goldkugeln in das Material diffundiert sind. Die Spitze des Drahtes (2) besteht vor allem aus Zn- und O-Atomen des ZnO-Drahtes. Geringe Spuren von Kohlenstoff und Silizium weisen auch hier auf eine leichte Verunreinigung auf der Oberfläche hin. Diese nehmen marginal im Bereich der Mitte (3) und zum Substrat hin ab (4). Es ist wahrscheinlich, dass die Verunreinigungen vor allem vom Goldtropfen an das darunter epitaktisch hervorwachsende ZnO abgegeben wurden. Sekundäre Verunreinigungen von Schwefel und Phosphor entstehen durch das Aufheizen des Ofens (Arbeitsrohr, Keramikstopfen als Hitzeschilde) oder Verunreinigungen des Reaktionsgemisches. Verzweigte ZnO-Strukturen oder andere Abweichungen von der einkristallinen Struktur können auf Verunreinigungen zurückgeführt werden. Sie bilden neue Nukleationskeime für das Wachstum und begünstigen daher die Anlagerung von ZnO am kristallinen Draht. An den Positionen (5) und (6), die sich direkt auf dem Substrat befinden, konnten durch die Auger-Spektren sowohl ZnO als auch Si nachgewiesen werden. Direkt auf dem Substrat können sich rudimentäre, auf den Abbildungen 2.13 nicht sichtbare ZnO-Strukturen und Kristallite befinden.

Ein wesentlicher Vorteil des VLS-Mechanismus liegt in der Kontrolle der Position der Nanodrähte durch den Einsatz eines Katalysators. Durch Strukturierungstechniken, wie z.B. Photolithographie oder Elektronenstrahlolithographie, ist ein gezieltes Wachstum möglich. Ihren Einsatz finden die Proben vor allem in der Grundlagenforschung. Die hohe optische und kristalline Qualität der Drähte, die durch das epitaktische Wachstum bei hohen Temperaturen gewährleistet wird, wurde bereits intensiv untersucht [43] und hinsichtlich der Exzitonenprozesse in [44, 45, 46, 26] studiert. Dies macht sie zu idealen Kandidaten in

Applikationen, die auf einzelnen Nanodrähten beruhen. Die Herstellungsmethode schränkt jedoch die Verwendung einer Vielzahl von Substraten ein, deren Schmelztemperaturen unterhalb der Wachstumstemperatur liegt. Die Notwendigkeit eines Ofens schränkt außerdem die Größe der zu beschichtenden Substrate ein. Je nach Durchmesser des Arbeitsrohres sind Substratgrößen von mehreren cm^2 möglich. Ein großflächiges Beschichten, wie es für die industrielle Nutzung nötig wäre, ist derzeit nicht möglich.

2.3.2 Elektrodeposition von ZnO-Nanodrähten

Aufgrund vielfältiger Einsatzmöglichkeiten von ZnO-Nanostrukturen in der Optik und Optoelektronik als miniaturisierte Lichtquellen, Solarzellen oder Sensoren besteht ein hoher Bedarf an zum VLS-Prozess alternativen Wachstumsmethoden, um eine großflächige Beschichtung auf unterschiedlichsten Substrate bei niedrigeren Temperaturen zu gewährleisten. Der Einsatz von Silizium, Quarz oder Saphir als Substratmaterialien ist kostenaufwendig und bietet weder die Vorteile der Flexibilität von Plastik und Folien, noch werden diese Materialien zu kostengünstigen Anwendungslösungen führen. Für photovoltaische Anwendungen (siehe Kapitel 8), wie z.B. Licht emittierenden Dioden (LED) oder neuartigen Solarzellentypen basierend auf Halbleiter-Nanostrukturen, ist das Kontaktieren von ZnO-Nanostrukturen durch leitende Filme unabdingbar. Diese würden während des VLS-Mechanismus schmelzen.

Das Prinzip der Elektrodeposition eröffnet die Möglichkeit, ZnO-Nanodrähte auf einer Vielzahl von Substraten und auf einer leitenden Schicht zu wachsen. In einigen Veröffentlichungen wurde diese Methode in Bezug auf das Wachstum von ZnO-Nanodrähten bereits angewendet und intensiv studiert [47, 48, 49].

Das Prinzip der Elektrodeposition ist in Abbildung 2.15 (a) skizziert. Der Aufbau besteht aus drei Elektroden, der Gegenelektrode (CE), Arbeitselektrode (WE) und Bezugselektrode (RE). WE (negativ geladen, Kathode) und CE (positiv geladen, Anode) werden zur Anlagerung von positiven bzw. negativen Ionen genutzt werden. Statt einer präzisen Gleichspannungsquelle dient ein Potentiostat als Quelle, das die Spannung auch bei Stromschwankungen konstant hält. Es ermöglicht eine präzise Messung der Ströme und eine praktisch stromlose Spannungsmessung. Durch eine aktive Stromregelung treten zudem keine Spannungsabfälle auf. Das Potential zwischen WE und CE wird definiert und präzise eingestellt, während durch die Referenzelektrode, deren Potential konstant bleibt, kein Strom fließt. Die Elektroden befinden sich zur Abscheidung bestimmter Ionen in einer elektrolytischen Lösung, d.h. einer elektrisch leitenden Flüssigkeit, die die Deposition fördert.

Der Ablauf zur Synthese von ZnO-Nanodrähten ist schematisch in Abbildung 2.15 (b)

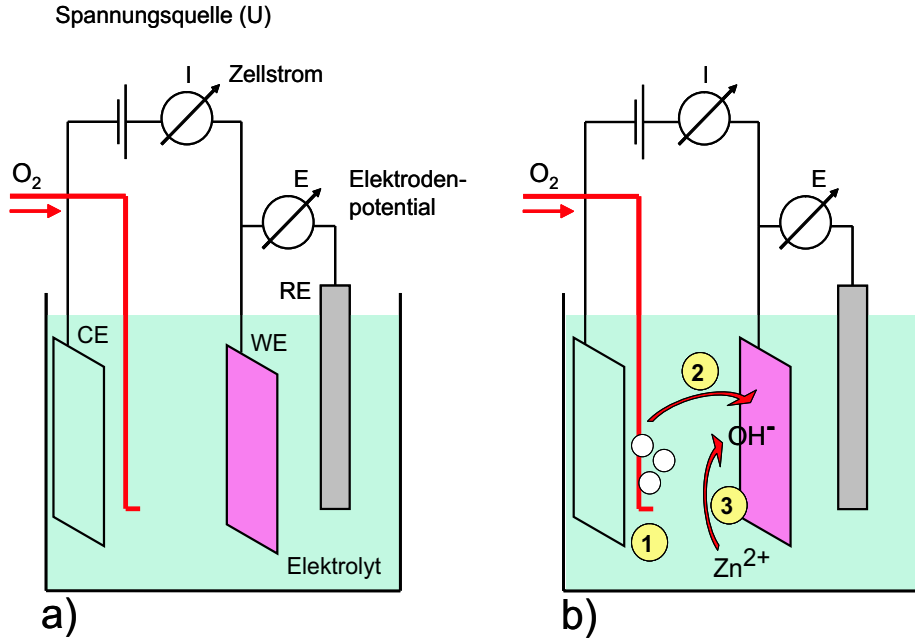
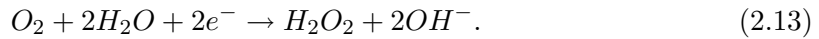
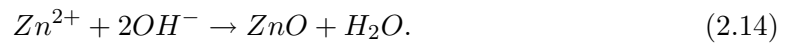


Abbildung 2.15: (a) Elektrochemische Dreielektrodenmessanordnung. (b) Ablauf der Elektrodeposition von ZnO-Nanodrähten: 1 - Anreicherung mit Sauerstoff, 2 - Diffusion zur Kathode und Bildung von OH⁻, 3 - Anlagerung von Zn²⁺-Ionen.

dargestellt. Als Elektrolyt dient eine wässrige Lösung aus ZnCl₂ und KCl [47], die Zn²⁺-Ionen bildet. Diese Lösung wird mit Sauerstoff (O₂) angereichert. Die Prozesstemperatur während des Abscheidungs Vorganges ist niedriger als 100 °C. Liegt eine Spannung an den Elektroden an, diffundiert O₂ zur Kathode und wird dort reduziert:



Die positiv geladenen Zn²⁺-Ionen der Elektrolytlösung diffundieren zur Kathode und bilden mit den OH⁻-Gruppen Zinkoxid:



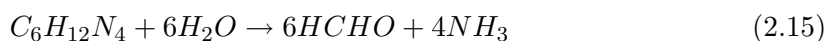
Je nach Einstellen der Reaktionsparameter können auf diese Weise ZnO-Filme [50, 51], Nanodrähte [47, 49] oder auch Nanoröhren [48] hergestellt werden. Die wichtigen einstellenden Parameter sind Temperatur, angelegte Spannung, Zusammensetzung und Art der Elektrolytlösung, Wachstumszeit, u.a.. Ein Substrat (Isolator), das zwingend mit einem leitenden Film beschichtet sein muss, dient als Arbeitselektrode zur Herstellung der

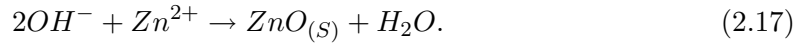
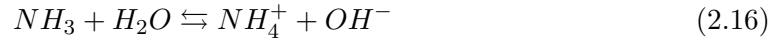
ZnO-Nanostrukturen für photovoltaische Anwendungen. Als leitende Beschichtung kommen transparente, leitende Oxide (Transparent Conducting Oxide, TCO), wie z.B. dotiertes Zinnoxid (SnO_2 , ITO), in Frage, da sie bezüglich photovoltaischer Anwendungen die Transmission von sichtbarem Licht erlauben. Das Aufbringen einer Pufferschicht (Buffer layer) aus nanokristallinem ZnO auf den transparenten leitenden Film vor dem Bewachsen mit Nanostrukturen ist eine mögliche Option für spezielle Anwendungen und soll in Kapitel (8) diskutiert werden. Durch einen ZnO-Film kann die Größe der Drähte, ihre Orientierung und die Dichte auf dem Substrat kontrolliert werden [47]. Bei der Implementierung von n-leitenden ZnO-Nanodrähten in neuartigen Solarzellentypen verhindert das zusätzliche Aufbringen der Pufferschicht den Kontakt einer p-leitenden Substanz mit der transparenten leitenden Elektrode.

2.3.3 Nasschemisches Wachstum

Eine weitere Methode, die das großflächige Wachstum von ZnO-Nanodrähten bei niedrigen Temperaturen erlaubt, ist das nasschemische Wachstum (Aqueous Chemical Growth, ACG), das in einem zweistufigen Prozess erstmals von Vayssieres et al. [35] zur Synthese von ZnO-Nanostrukturen beschrieben wurde. Der erste Prozessschritt besteht in der Deposition eines nanoskaligen ZnO-Filmes, dessen Nanokristalle als Nukleationskeime für das anschließende nasschemische Wachstum dienen. Dieser Film kann durch nasschemisches Wachstum, Sputtern, Spincoating oder andere chemische Verfahren auf ein Substrat aufgebracht werden. Analog zur Elektrodeposition liegen die Vorteile eines solchen Films in der Nutzung als Pufferschicht für photovoltaische Anwendungen, aber natürlich auch in der Kontrolle von Position und Größe der darauf wachsenden ZnO-Nanodrähte. Die Wahl eines geeigneten Substrates ist abhängig von der jeweiligen Anwendung und sehr vielfältig. Glassubstrate, Saphir oder Silizium sind ebenso geeignet wie Plastikfolien. Der Einfluss der Kristallinität des Substrates auf das Kristallwachstum und die Orientierung der ZnO-Nanodrähte ist im Gegensatz zu der VLS-Methode minimal [35].

Der zweite Prozessschritt umfasst das Wachstum von ZnO-Nanodrähten aus einer wässrigen Lösung der Edukte. Diese Lösung besteht z. B. aus den Precursoren Zinknitrat-Hydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Hexamin (Hexamethylenetetramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT). Das Wachstum findet bei Temperaturen zwischen 55°C - 95°C statt, in den meisten Veröffentlichungen wird eine Wachstumstemperatur von 95°C angegeben. Aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur und der milden wässrigen Lösung ist die Auswahl des Substrates davon abhängig, ob das Material gut mit einem ZnO-Film beschichtet werden kann. Die Reaktion, die zur Formierung von ZnO-Nanodrähten führt, wird in [52] beschrieben:





Festes $ZnO_{(s)}$ schlägt sich bevorzugt an den Nukleationskeimen des Films nieder, durch die die thermodynamische Barriere herabgesetzt wird. Feldemissionsrasterelektronenmikroskopische (FESEM)-Aufnahmen senkrecht orientierter und dicht gewachsener Nanodrähte sind in Abb. 2.16 (a) auf einem Silizium Wafer und (b) mit einer Pufferschicht aus nanoskaligem ZnO-Film zu sehen.

Die Dauer des Wachstums beträgt mehrere Stunden und beeinflusst Größe sowie Morphologie der Strukturen [52]. Die Größe der ZnO-Nanodrähte wird außerdem durch die Konzentration der Reaktionspartner in der Lösung beeinflusst [34]. Bei Abnahme der Konzentration der Precursor in der wässrigen Lösung verringert sich der Durchmesser der Nanodrähte. Strukturiertes Wachstum der Drähte ist durch die Strukturierung des ZnO-Filmes möglich [53].

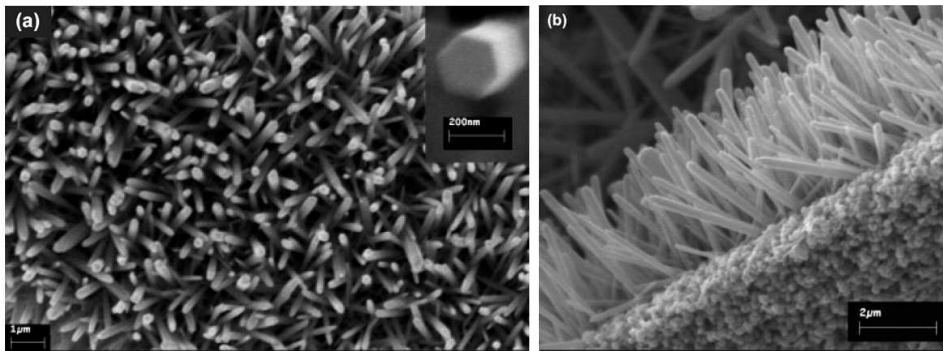


Abbildung 2.16: FESEM Aufnahmen eines dreidimensionalen ZnO-Nanodraht-Arrays hergestellt durch das nasschemische Wachstumsverfahren (a) auf einem Silizium-Wafer und (b) auf einem nanoskaligen ZnO-Film [34].

2.4 Optische Eigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte und des Ensembles

Die Untersuchungen der Photolumineszenzeigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte und des Nanodraht-Ensembles wurden mit einem Standardphotolumineszenzaufbau und einem Mikrophotolumineszenzaufbau durchgeführt, die zuerst kurz beschrieben werden. Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Resultate entstanden während einer Kooperation der TU Bremen (T.Voss et al.) mit der TU Clausthal (Sandra Börner, Wolfgang Schade) und wurden in diversen Fachzeitschriften publiziert [44], [45], [46]. Die vorgestellten Messungen wurden an der TU Bremen durchgeführt. Nähere Informationen und eine

detaillierte Auswertung der Ergebnisse sind in den gemeinsamen Veröffentlichungen und der Doktorarbeit von Lars Wischmeier [26] zu finden.

Der **Standardphotolumineszenzaufbau** zur Untersuchung der Hochanregungseigenschaften und der Temperaturabhängigkeit am Ensemble von ZnO-Nanodrähten ist in Abb. 2.17 dargestellt. Als Lichtquellen dienen ein HeCd-Laser (Kimmon IK3552R-G) mit einer Wellenlänge von 325 nm zur nichtresonanten Anregung der ZnO-Proben bei niedrigen Anregungsdichten und ein XeCl-Excimer-Laser gepumpter Farbstofflaser (Lambda Physik LPX220i und LPD30003E) bei $\lambda = 363$ nm mit einer Pulsdauer von 5 ns, einer Repetitionsrate von 20 Hz und maximaler Anregungsdichte von 7 MW/cm^2 . Die Proben wurden unter einem Winkel von 45° beleuchtet. Ein heliumgekühlter Cryostat (Firma Cryo Vac) dient zum Kühlen der Probe bis zu 4 K. Während der Untersuchungen mit niedrigen Anregungsdichten wurde das Signal der Probe mit einer Faser eingesammelt und durch ein Gitterspektrometer mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 250:1 und einer spektralen Auflösung von 0,5 nm detektiert. Für die Signalerfassung der Hochleistungsexperimente wurde die PL-Intensität über eine Linse gesammelt. Als Detektor dient ein optischer Vielkanalanalysator.

Abb. 2.18 zeigt den **Mikrophotolumineszenzaufbau** (μPL) zur Untersuchung der optischen Eigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte. Die Lichtquelle ist ein diodengepumptes Titan-Saphir-Lasersystem (Modell Millennia Pro 10s und Tsunami), das bei einer Wellenlänge von 700 nm betrieben wird und Pulse mit 100 fs Pulsdauer und 82 MHz Repetitionsrate liefert. Die externe Frequenzverdopplung (SHG) mit einem Beta-Bariumborat-Kristall (BBO: $\beta\text{BaB}_2\text{O}_3$) führt schließlich zu einer Wellenlänge von 350 nm, die ZnO nichtresonant anregen kann. Ein variabler Intensitätsfilter (VA) dient der Veränderung der Anregungsintensität. Die tatsächliche Ausgangsleistung des Gesamtsystems beträgt 90mW. Der durch ein 40-fach Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussierte Strahl hat einen Durchmesser von ca. $2 \mu\text{m}$. XY-Verfahrtische ermöglichen eine genaue Probenjustierung. Die Aufnahme der Photolumineszenzspektren erfolgt durch Einsammeln der PL durch das Objektiv, die Detektion mit einem Einfach-Monochromator und einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera.

Die ZnO-Nanodrahtproben wurden mittels VLS-Prozess im Rohofen bei einer Temperatur von $1100 - 1160^\circ\text{C}$ auf einem 2 - 5 nm dicken Goldfilm auf (110)-Saphir hergestellt. Zur Untersuchung einzelner Drähte bzw. eines Ensembles aus Nanodrähten (wenige hundert Stück) wurden diese vom Substrat entfernt und in einer Lösung auf ein neues Substrat gegeben. Die untersuchten Drähte besitzen einen Durchmesser $< 200 \text{ nm}$ und eine Länge von bis zu $10 \mu\text{m}$.

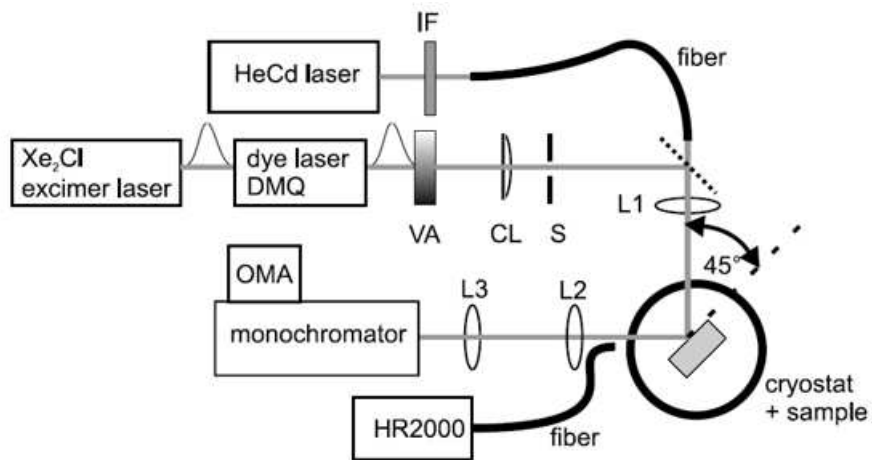


Abbildung 2.17: Standard-Photolumineszenzaufbau. IF: Interferenzfilter, VA: variabler Intensitätsfilter, CL: Zylinderlinse, S: Spalt, L1-L3: UV-Linsen [26].

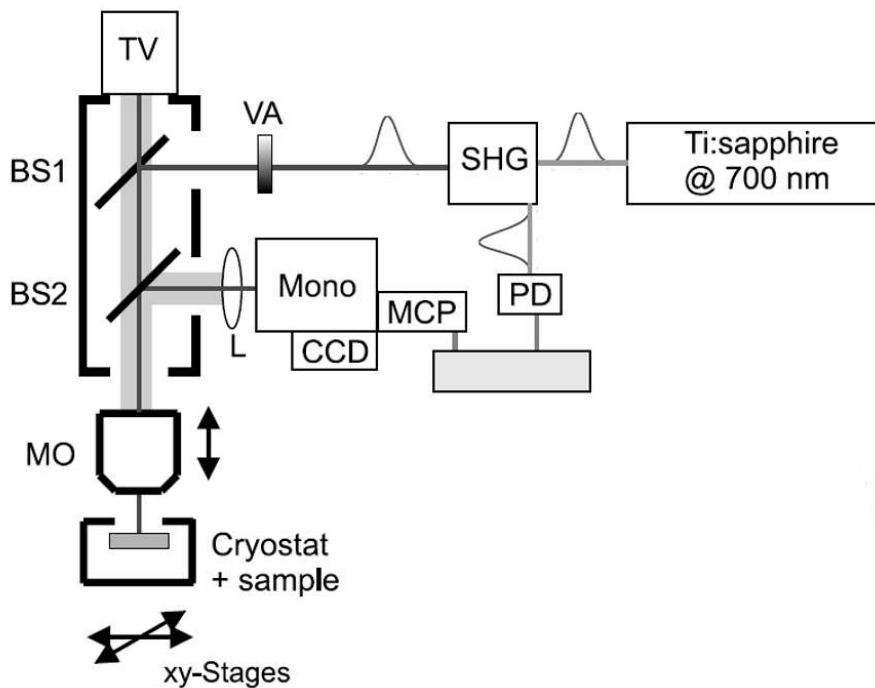


Abbildung 2.18: Mikrophotolumineszenzaufbau. SHG: Frequenzverdopplungseinheit, VA: variabler Intensitätsfilter, TV: CCD-Videokamera, BS: Strahlteiler, MO: Mikroskopobjektiv, CCD: CCD-Kamera, PD: schnelle Photodiode, MCP: Photomultiplier [26].

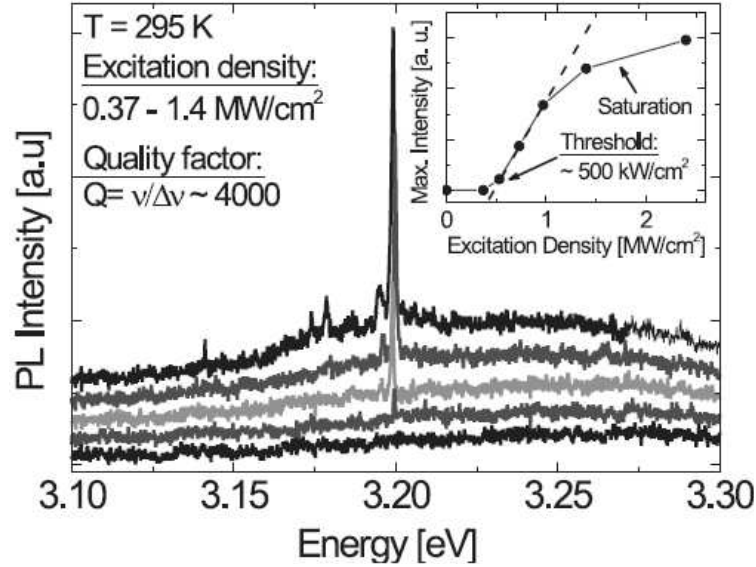


Abbildung 2.19: Photolumineszspektren bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Anregungsdichte. Anregung des Ensembles und PL-Messung mit μ PL-Aufbau. Inset: Verhalten der Intensität des PL-Linie mit zunehmender Anregungsdichte [46].

2.4.1 Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Anregungsdichte

Lasertätigkeit in ZnO-Nanodrähten wurde bereits im Jahr 2002 von Yang et al. [33] nachgewiesen. ZnO-Nanodrähte zeigen starke Photolumineszenz im ultravioletten Spektralbereich (UV) bei ca. 380 nm, was der bandkantennahen PL entspricht. Darüber hinaus ist bei etwa 520 nm Emission im Grünen nachzuweisen, die mit kleiner werdendem Durchmesser der Drähte zunimmt und der Emission aus tiefen Niveaus in der Bandlücke von Störstellen höherer Ionisierungsenergie im Kristall zugeordnet werden kann. Diese Störstellen sind vor allem Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche eines ZnO-Nanodrahtes, deren Anteil im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome im Kristall mit kleiner werdendem Durchmesser zunimmt.

Abb. 2.19 zeigt die Photolumineszenzspektren einer ZnO-Nanodraht-Probe bei Zimmertemperatur mit steigender Anregungsdichte, die mit dem μ PL-Aufbau gemessen wurden. Die Anregungsenergie beträgt 4,025 eV (XeCl-Excimer-Laser, 308 nm), die Anregungsdichte variiert im Bereich von 0,4 – 1,4 MW/cm². Beleuchtet wurde ein Probenbereich mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern durch einen Standard-PL-Aufbau, eingesammelt wurde die PL mit einem μ PL-Aufbau. Der Verlauf des PL-Spektrums der geringsten Anregungsdichte ist in der Abbildung kaum zu erkennen, da die Intensität der Spektrallinien mit steigender Anregungsdichte stark zunimmt. Die Laserschwelle liegt bei ca. 0,5 MW/cm². Im Spektrum kann bei dieser Anregungsdichte eine scharfe Linie (Peak)

der verstärkten spontanen Emission bei etwa 3,2 eV beobachtet werden. Ein Verstärken der spontanen Emission und der Übergang zur stimulierten Emission ist aufgrund der planen Endfacetten der hexagonal geformten ZnO-Nanodrähte möglich, die als natürlicher Fabry-Perot-Resonator wirken. Das Inset in Abb. 2.19 zeigt die maximale Intensität der PL-Peaks in Abhängigkeit der Anregungsdichte. Oberhalb der Laserschwelle ist ein linearer Anstieg bis zu einer Anregungsdichte von $1,5 \text{ MW/cm}^2$ zu erkennen, der wesentlich steiler verläuft als der Anstieg der spontanen Emission bei niedrigen Anregungsdichten. Oberhalb von $1,5 \text{ MW/cm}^2$ geht der Verlauf in Sättigung. Von Peidong Yang et al. [1] wurden Laserschwellen von $\sim 40 \text{ kW/cm}^2$ nachgewiesen, welche weit unterhalb der Laserschwelle von dünnen ZnO-Filmen oder Partikeln liegen ($\sim 300 \text{ kW/cm}^2$). Die Abweichung der hier ermittelten Laserschwelle von diesem Wert ist sicherlich auf Unterschiede in der kristallinen Qualität, die die optische Qualität der Nanodrähte beeinflusst, zurückzuführen.

Ein Vergleich der PL-Spektren von Nanodraht-Ensemble und einzelnen ZnO-Nanodrähten soll Aufschluss darüber geben, inwiefern Messungen am Nanodraht-Ensemble die Eigenschaften einzelner Drähte reflektieren oder worin diese sich unterscheiden. Um dies zu überprüfen, wurden PL-Messungen am Ensemble und an einzelnen Drähten unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Wellenlänge von 325 nm (HeCd-Laser) angeregt und beide Spektren in Abb. 2.20 mit dem μPL -Aufbau detektiert. Die Spektren in Abb. 2.20 werden durch den D^0X -Peak bei 3,365 eV des donatorgebundenen Exzitons bestimmt. Die Emission von freien Exzitonen (FX) ist oberhalb dieser Energie zu finden. Die LO-Phononenenergie von ZnO beträgt 72 meV. Daher befinden sich in diesem Abstand unterhalb der D^0X und FX-Emissionslinien die Phononenrepliken $\text{D}^0\text{X-1LO}$ und FX-1LO . Das Auftreten von LO-Phononen bei tiefen Temperaturen kann durch die effiziente Kopplung der LO-Phononen durch den stark ionischen Charakter von ZnO erklärt werden. Der Peak bei 3,33 eV entspricht einem Zwei-Elektronen-Übergang (TET) [46]. Die Spektren des Ensembles und des einzelnen Drahtes unterscheiden sich lediglich in den Linienbreiten der zugeordneten Peaks, beide Spektren ähneln sich sehr und sind vergleichbar. Aufgrund der Mittelung des Ensembles über ungefähr einhundert Strukturen mit leichten Unterschieden in kristalliner Qualität, Durchmesser und Form kommt es zu inhomogenen Verbreiterungseffekten im Spektrum, so dass die Linienstärke des Ensembles 2.1 meV und die eines einzelnen Drahtes 1.9 meV beträgt. Dieser Unterschied kann bei stark variierenden Eigenschaften der Drähte zunehmen.

Eine intensive Analyse der Laseraktivität einzelner ZnO-Nanostrukturen wurde von Johnson et al. [2] durchgeführt. Innerhalb dieser Untersuchungen wurden die Wellenleitungseigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte in Abhängigkeit der Pumpleistung und Polarisation analysiert, um den Übergang von der spontanen zur stimulierten Emission, das Auftreten der Resonatormoden sowie das Verstärkungsverhalten intensiv zu studieren. Ein ZnO-Nanodraht mit hexagonaler Grundfläche wurde durch einen zylindrischen opti-

schen Wellenleiter approximiert. Die planen parallelen Endfacetten der ZnO-Nanodrähte bilden einen Fabry-Perot-Resonator. Die Anzahl der geführten transversalen Moden eines zylindrischen Wellenleiters mit dem Brechungsindex n lassen sich (für $M_{bm} \gg 1$) durch die folgende Gleichung bestimmen [2]:

$$M_{bm} = 2 \left(\frac{\pi r}{\lambda} \right)^2 (n^2 - 1). \quad (2.18)$$

Die Anzahl der longitudinalen Moden einer transversalen Mode des Fabry-Perot-Resonators, welche abhängig vom Verstärkungsprofil und der Dimension des Drahtes ist, beträgt etwa $\Delta\nu_{spont}/\Delta\nu_c$, wobei $\Delta\nu_c \approx c/2nL$ das Verhältnis aus der Breite der Spontanemission und dem Abstand der Resonatorresonanzen ist. Die Emission mehrerer Lasermode kann auftreten, wenn mehrere Moden gleicher bzw. ähnlicher Güte im Verstärkungsprofil liegen.

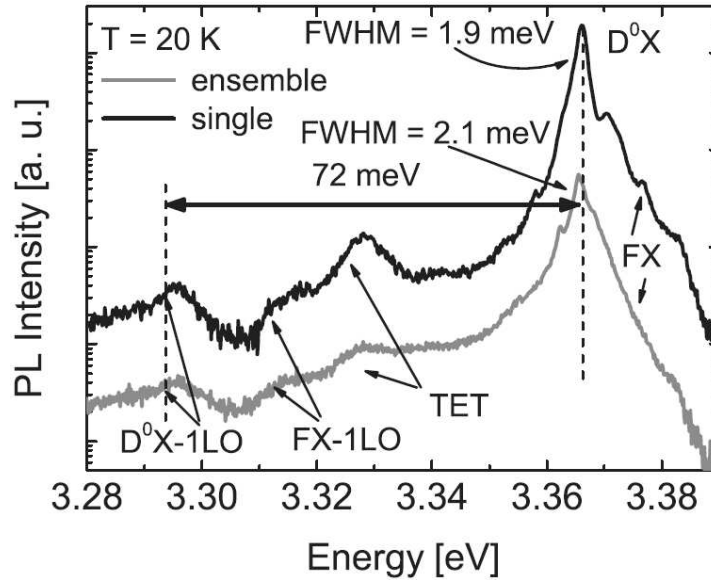


Abbildung 2.20: Vergleich der Photolumineszenzspektren von einzelnen Nanodrähten und einem Ensemble bei einer Temperatur von 20 K mit dem μ PL-Aufbau [46].

Abbildung 2.21 (a) zeigt die Veränderung der Lasermode eines einzelnen ZnO-Nanodrahtes, der auf einem Substrat entlang der z-Richtung liegt, bei unterschiedlicher Polarisierung eines anregenden Femtosekunden-UV-Lasers.

Als Laserquelle diente das frequenzvervierfachte Licht eines optischen parametrischen Verstärkers, der durch einen verstärkten Titan:Saphir-Laser gepumpt wird ($\lambda = 310 \text{ nm}$, $100 - 200 \text{ fs}$ Pulsweite, $23 \mu\text{J}$ Pulsenergie). Die Spektren wurden für x- und y-polarisiertes Licht aufgenommen. X-Polarisierung bedeutet eine Polarisierung des einfallenden Lichtes in der Substratebene senkrecht zur Länge des Drahtes, y-Polarisierung hingegen entspricht einer Polarisierung senkrecht zum Substrat und dem liegenden Draht. In beiden Spektren

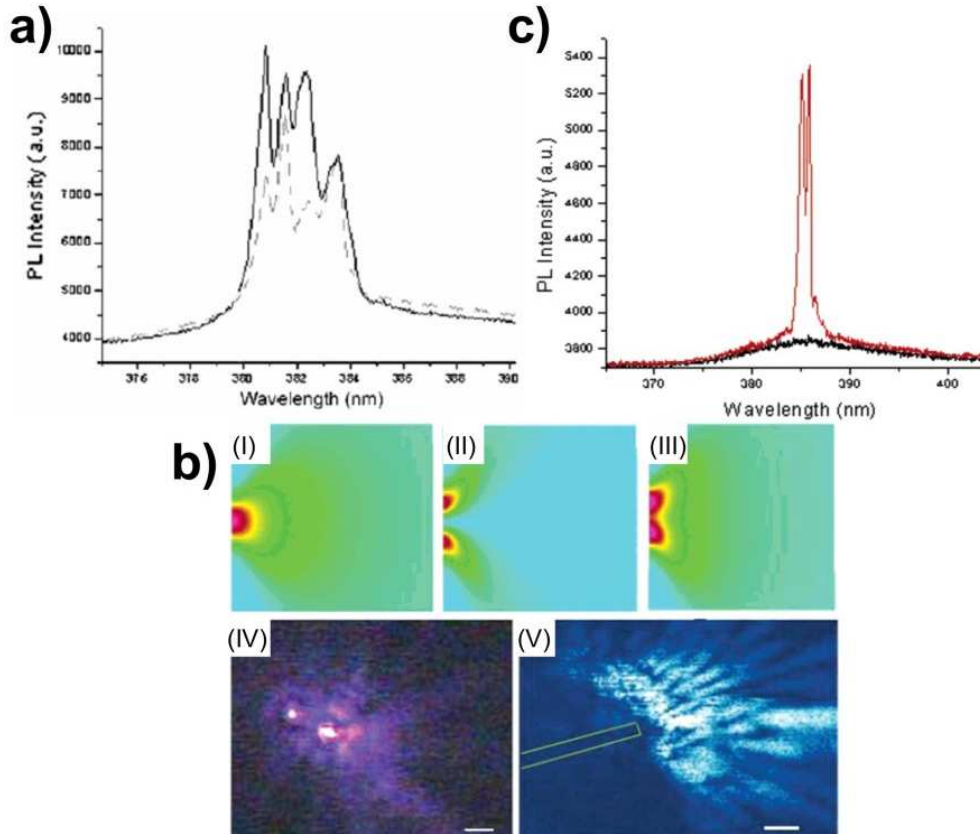


Abbildung 2.21: (a) Multimode-Emission eines einzelnen Nanodrahtes ($D \approx 200$ nm) unter x (durchgezogene Linie)- und y (gestrichelte Linie)-polarisierter Anregung bei 500 nJ/cm^2 Anregungsleistung. (b) Lasern eines einzelnen Nanodrahtes. (I)-(III) Simulationen des elektromagnetischen Profils der Emission nullter (I) und erster (II) Ordnung und deren Summe (III) sowie Fernfeldaufnahme mit mehreren winkelabhängigen Maxima (IV) und (V) Nahfeldaufnahme mit komplexer Emissionsstruktur. (c) Übergang von spontaner zu stimulierter Emission bei 300 und 450 nJ/cm^2 [2].

treten vier Lasermode auf, die sich jedoch in ihrer Intensität unterscheiden und bevorzugt für eine Polarisationsrichtung auftreten. Zwei Lasermode zeigen kaum Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung, die übrigen beiden hingegen sind polarisierte Mode, die den fundamentalen Moden HE_{11} und/oder HE_{12} entsprechen. Bei den unpolarisierten Moden handelt es sich um die TE- und/oder TM-Mode der nächsten niedrigeren Ordnung. Da deren Polarisation eine Änderung entlang des Querschnittes des Nanodrahtes erfährt, konnte sie durch den in [2] beschriebenen Versuchsaufbau nicht gemessen werden. Mit Hilfe der Gleichung:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2L \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right)} \quad (2.19)$$

ist über den Abstand der Mode gleicher Polarisation die Länge des untersuchten Drahtes bestimmbar. Das Strahlprofil eines ZnO-Nanodrahtes bei der Emission mehrerer Mode ist eine Überlagerung der Modenprofile jeder einzelnen Mode. In Abb. 2.21 (b) sind in (I) und (II) die Feldverteilungen hinter der Endfläche eines Drahtes simuliert worden. Aus dieser Feldverteilung lassen sich erste Rückschlüsse auf die Modenverteilung in dem Nanodraht treffen. Die niedrigen Mode besitzen annähernd ein Gauss-Profil innerhalb des Nanodrahtes und divergieren beim Austreten aus der Struktur aufgrund der Beugung an den Endflächen. Höhere transversale Mode besitzen dagegen eine komplexere Verteilung, die lokale Maxima und Minima der Intensität bei verschiedenen Winkeln aufweist (Abb. 2.21) (b) (III, IV) und aus der Überlagerung mehrerer Modenverteilungen entsteht. Die Nahfeldaufnahme in Abb. 2.21 (b) (V) zeigt, dass durch Interferenzeffekte eine zusätzliche Struktur in der Intensitätsverteilung auftreten kann.

Der Übergang von spontaner zu stimulierter Emission in Abhängigkeit von der Anregungsdichte ist in 2.21 (c) dargestellt. Die für einen einzelnen Nanodraht geringste Laserschwelle beträgt nur 70 nJ/cm^2 . Im Allgemeinen variiert diese sehr stark in Abhängigkeit der Größe, der Beschaffenheit der planen Resonatorendflächen und der Kopplung zum darunter befindlichen Substrat [2]. Die Lasermode der stimulierten Emission haben eine wesentlich geringere Halbwertsbreite, was sich im Spektrum bemerkbar macht. Zur Anregung von Laseraktivität ist vor allem eine Anregung hoher Ladungsträgerdichten notwendig, was in den Experimenten durch eine gepulste UV-Quelle gewährleistet wurde. Der Übergang von spontaner zu stimulierter Emission ist in dieser Darstellung sehr deutlich durch den Anstieg der Intensität und der Abnahme der Halbwertsbreite zu erkennen. Vermutlich ist dieser Übergang bei kürzeren und dünneren Nanodrähten weniger deutlich, da die spontane Emission in eine einzelne breite Lasermode übergeht. Für ZnO-Nanodrähte, deren Durchmesser unterhalb von 130 nm [2, 42] liegt, konnte bisher keine nachweisbare Laseraktivität festgestellt werden. Dies liegt unter anderem daran, dass zur Überwindung der Verluste des Resonators eine sehr hohe Verstärkung nötig ist. Nach klassischer Vorstellung vom Zick-Zack-Durchlauf durch den Wellenleiter, die streng genommen nur für Durchmesser größer

der geführten Wellenlänge und nicht für dünne Nanodrähte gilt, sollte die Verstärkung der Intensität einer Wellenleitermode mit abnehmendem Durchmesser aufgrund des erhöhten zurückgelegten Weges zwar zunehmen, dies ist jedoch aufgrund der Abnahme des Volumens des Verstärkungsmediums nicht möglich. Das Einstellen der Emissionscharakteristik eines ZnO-Nanodrahtes oder des Ensembles ist durch die Kontrolle der Länge oder des Durchmessers der Drähte möglich. Eine Unterdrückung von unerwünschten Lasermodes durch Einstellen der genauen Länge des Fabry-Perot-Resonators eines Nanodrahtes ist während des Wachstumsprozesses sehr schwierig. Dagegen lässt sich der Durchmesser eines Drahtes bereits sehr kontrolliert durch unterschiedliche Wachstumsverfahren kontrollieren, so dass ein Single-Mode-Betrieb durch die geführte Grundmode möglich ist. Für bestimmte Durchmesser erfährt die zweite Mode eine höhere Verstärkung als die Übrigen und kann einen Single-Mode-Betrieb gewährleisten [42].

2.4.2 Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Temperatur

Das Temperaturverhalten der bandkantennahen Photolumineszenz im Bereich von $T = 4 \text{ K} - 295 \text{ K}$ eines ZnO-Nanodrahtensembles ist in Abb. 2.22 zu sehen [26], die Temperaturabhängigkeit eines einzelnen ZnO-Nanodrahtes im Bereich von $T = 4 \text{ K} - 300 \text{ K}$ in Abb. 2.23 [45]. Die eingezeichneten grauen Linien dienen der Kennzeichnung der Temperaturverschiebung der Spektren ins Rote. Die einzelnen Spektren sind entlang der y-Achse verschoben und zum besseren Vergleich normiert. Beide Spektren gleichen sich bezüglich der auftretenden Emissionslinien und dem Temperaturverhalten.

Die Intensitäten der D^0X -Peaks, die das Spektrum dominieren, und die der D^0X -1LO und D^0X -2LO Phononenrepliken nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Bereits bei erhöhten Temperaturen werden die gebundenen Exzitonen, deren Lokalisierungsenergie $4 \text{ meV} - 25 \text{ meV}$ beträgt [17], durch die thermische Energie von den Donatoren gelöst. Dagegen steigt die Intensität des freien A-Exzitons und der Phononenrepliken FX-1LO und FX-2LO, die in den Spektren gekennzeichnet sind, da die thermische Energie nicht ausreicht, um eine Dissoziation aufgrund der hohen Bindungsenergie von 60 meV hervorzurufen. In den Spektren im Temperaturbereich von 50 K bis 120 K entwickelt sich ein zusätzlicher Anstieg an der rechten Flanke des A-Exzitons, die dem B-Exziton zugeschrieben werden kann. Ab einer Temperatur von ca. 120 K überwiegen die Phononenrepliken des freien Exzitons das Photolumineszenzspektrum. Bei Raumtemperatur ist eine stark verbreiterte Emissionslinie sichtbar. Die Verbreiterung kann auf den Beitrag akustischer Phononen zurückgeführt werden. Das Auftreten der Phononenrepliken ist aufgrund des ionischen Charakters von ZnO zu beobachten, der eine effiziente Kopplung an LO-Phononen ermöglicht. Ein Hinweis auf die hervorragende kristalline und optische Qualität der untersuchten Drähte ist das Auftreten von A- und B-Exzitonen, die getrennt voneinander

zu beobachten sind. Die durch die Temperaturabhängigkeit der Bandkante verursachte Rotverschiebung ist in allen Spektren zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt in der Ausdehnung des Gitters durch das Auftreten von Gitterschwingungen im Kristall mit steigender Proben temperatur, die den Abstand der Atome im Kristallgitter vergrößert. Die Resultate der Photolumineszenzmessungen an einzelnen Nanodrähten und dem Ensemble weisen lediglich geringe Unterschiede in den Halbwertsbreiten der auftretenden Emissionslinien auf und sind auf die Mittelung über eine Vielzahl von Drähten im Ensemble zurückzuführen [45]. Auch die temperaturabhängigen Untersuchungen der Photolumineszenz von einzelnen Nanodrähten und dem Ensemble zeigen, dass bei ähnlicher Form, Größe und Qualität innerhalb des Ensembles durchaus Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Nanodrähte möglich sind.

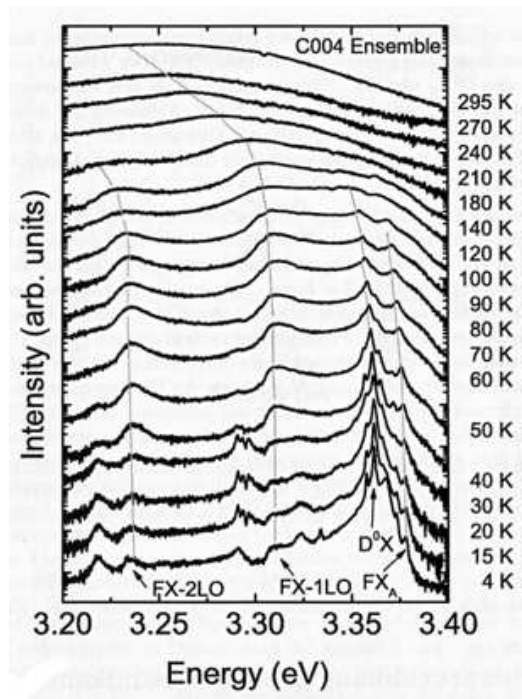


Abbildung 2.22: Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz des ZnO-Nanodrahtensembles [26].

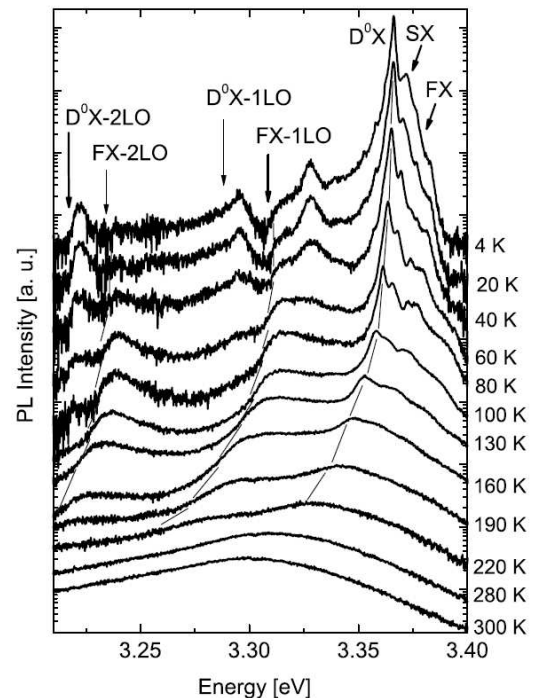


Abbildung 2.23: Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz einzelner ZnO-Nanodrähte (μ PL Aufbau) [45].

3 Aktueller Stand der Forschung

3.1 Nanostrukturen als Sensormaterial

In den letzten Jahrzehnten wurden eine Reihe von Sensorkonzepten entwickelt, die sowohl auf unterschiedlichen Prinzipien, z.B. der Ausnutzung der Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Sensormaterials [54, 55], als auch der evaneszenten Wechselwirkung von Fasergeometrien und planaren Wellenleitern mit einem umgebenden Medium [56] beruhen. Die zu untersuchenden Medien sind vielfältig, können sowohl gasförmig als auch flüssig, aggressive und leicht reaktive Medien oder sehr dichte und anlagerungsfreudige Moleküle sein. Für eine Vielzahl von Medien gibt es daher eine entsprechend hohe Anzahl an Detektionsverfahren. Durch die rasante Entwicklung im Bereich der Nanotechnologie seit den neunziger Jahren scheint eine Miniaturisierung und eine enorme Steigerung der Sensitivität durch die Implementierung von Nanostrukturen oder dünnen Filmen in herkömmlichen und neuen Sensorkonzepten möglich zu sein. Die Miniaturisierung von Sensoren birgt neue Möglichkeiten hinsichtlich ihrer Transportabilität, dem Einsatz in schwer zugänglichen und räumlich begrenzten Bereichen, und der Untersuchung extrem kleiner Probenmengen. Die Einsatzmöglichkeiten von nanotechnologischen Sensorentwicklungen umfassen Bereiche der Biologie, in der die Idee von einem nano-miniaturisiertem "Lab-on-a-chip", d.h. automatisierte Sensorik und Analyse von biologischen Substanzen innerhalb eines lebenden Organismus, verfolgt wird, bis hin zur Umweltanalytik zwecks Detektion von umweltrelevanten Gasen, der Kontrolle von Verbrennungsprozessen oder der Analyse von Wasserverschmutzungen.

Am Häufigsten beruhen die in den letzten Jahren entwickelten Laborsysteme auf der Änderung der elektrischen Eigenschaften von Nanostrukturen, die als einzelne Struktur oder Ensemble vorliegen können, beim Kontakt mit dem zu untersuchenden Medium. Außerdem gibt es eine Reihe von Untersuchungen bezüglich der Ausnutzung der optischen Eigenschaften, wie z.B. der Ausbreitung hoher evaneszenter Felder bestimmter Nanostrukturen. Diese dienen als Einzeldraht-Detektor oder als Oberflächen- und Evaneszenzfeld-vergrößernde Beschichtung herkömmlicher Totalreflexionselemente. Einige herausragende Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Detektion mit Nanostrukturen sollen nun vorgestellt werden und die Motivation dieser Arbeit unterstützen.

J. Yang et al. [57] untersuchten 2006 die Wirkungsweise einer **Nanopartikel-beschichteten Oberfläche zur optischen Detektion** flüchtiger organischer Verbindungen (VOC). ZnO-Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 20 nm dienten als oberflächenvergrößernde Schicht auf einem Multireflexionselement (Internal Reflection Ele-

ment, IRE) aus Zinkselenid (ZnSe). Basierend auf dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) konnte sowohl eine hohe Sensitivität gegenüber VOCs bis zu 2 ppm festgestellt werden, als auch eine Selektivität vor allem gegenüber polaren VOCs, wie z.B. Benzaldehyd, Benzen und Toluene [57]. Zur effizienten Ausnutzung der evaneszenten Wechselwirkung müssen sich mehrere Schichten dieser Nanopartikel innerhalb der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes des ATR-Elementes befinden. Eine Reihe von Molekülen adsorbieren an ZnO (VOCs, CO, CO₂). Abbildung 3.1 (a) zeigt einen Film aus Nanopartikeln, der durch ein Sol-Gel-Verfahren auf die Oberfläche aufgebracht wird. Die IR-Spektren der zu untersuchenden Verbindungen wurden mit einem Fourier-Transformations-IR-Spektrometer (FTIR Spektrometer) aufgenommen. Für verschiedene flüchtige organische Substanzen sind die IR-Spektren in Abb. 3.1 (b) dargestellt.

Der Einsatz von ZnO-Nanopartikeln erhöht die Anzahl der adsorbierenden Moleküle durch die Zunahme der Oberfläche und führt zu einem Anstieg der Abschwächung der Totalreflexion.

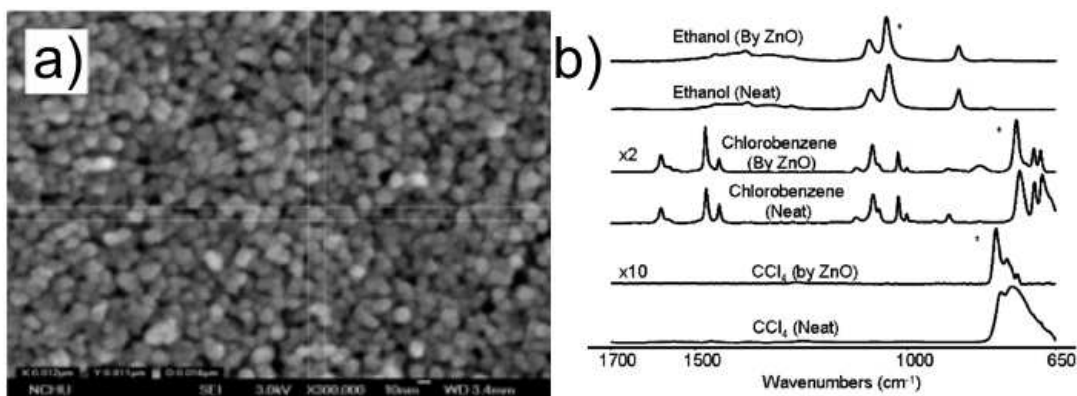


Abbildung 3.1: (a) Feldemission-Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines ZnO-Nanopartikel-Films bei 300.000facher Vergrößerung. (b) IR-Spektren verschiedener flüchtiger Substanzen [57].

Sensoren basierend auf den elektrischen Eigenschaften von Nanostrukturen wurden bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen publiziert, wobei Nanodrähte unterschiedlicher Materialien benutzt wurden [58, 59, 60, 61].

Abbildung 3.2 (a) [6] zeigt das Schema eines elektrischen Sensors, dessen sensitives Element aus ZnO-Nanodrähten besteht, die auf fingerförmig angeordneten Elektroden angeordnet sind. Der Sensor arbeitet bei einer Temperatur von 300°C zur Detektion von Ethanol. T. H. Wang et al. [6] untersuchten die Sensitivität und das zeitliche Ansprechverhalten dieses Sensorsystems. Die Funktionsweise ähnelt herkömmlichen Gassensoren, die auf der Bestimmung der Änderung der elektrischen Eigenschaften von Halbleiteroxiden beruhen. ZnO zeigt an Luft einen hohen inneren Widerstand, da Sauerstoffmoleküle an

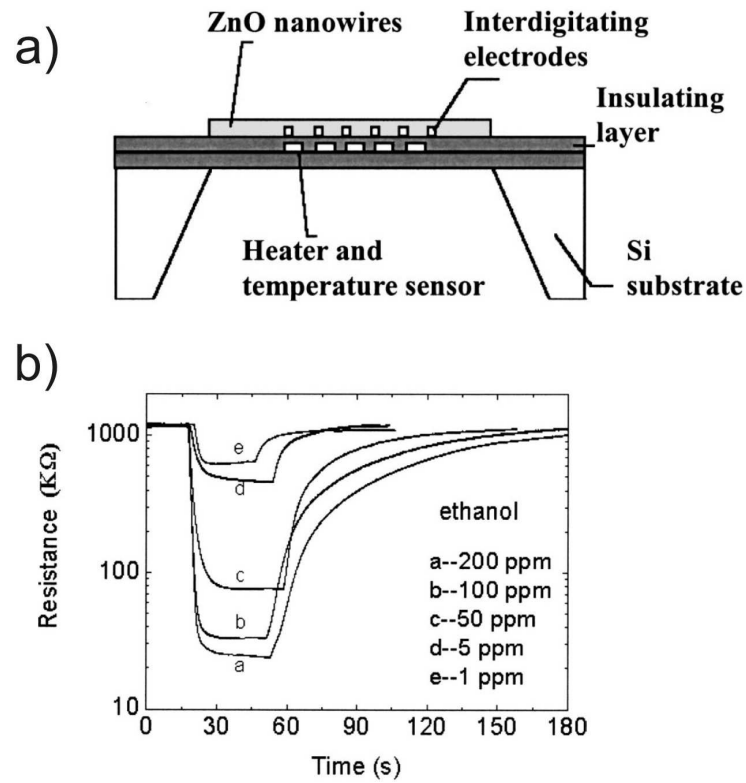


Abbildung 3.2: (a) Schema eines ZnO-Sensor-Elementes. Zur elektrischen Kontaktierung befinden sich fingerförmig angeordnete Platinelektroden unter einem Film aus ZnO-Nanodrähten. (b) Charakteristische Ansprechzeiten des Ethanol-Sensors bei Nachweisempfindlichkeiten von 200 ppm bis 1 ppm [6].

der Oberfläche des Drahtes adsorbieren können und durch Aufnahme eines Elektrons aus dem Leitungsband ein O_2^- -Ion bilden, so dass diese nicht mehr zur Leitfähigkeit im Material beitragen. Die Oberflächenkonzentration der O_2^- -Ionen kann durch ein umgebendes reduzierendes Gas geändert werden und erhöht damit wieder die Leitfähigkeit. Es wird davon ausgegangen [62], dass die Leitfähigkeit eines dünnen ZnO-Nanodrahtes vollkommen durch die Oberfläche bestimmt wird. Festkörpereffekte, wie z.B. elektronischer Transport an Korngrenzen, Versetzungen oder Defekten spielen damit in Abhängigkeit von der Beschaffenheit und Größe des Drahtes keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Ein Ergebnis der Untersuchungen ist in Abb. 3.2 (b) dargestellt. Der Graph zeigt das zeitliche Verhalten des Widerstandes von ZnO-Nanodrähten. Durch die Zufuhr von Ethanol dampf verringert sich der Widerstand sehr schnell und relaxiert, wenn der Sensor wieder reiner Luft ausgesetzt ist. Diese Messkurven wurden bei einer Konzentration von Ethanol von 200 ppm bis 1 ppm durchgeführt. Es ist deutlich zu sehen, dass eine Konzentration von 1 ppm Ethanol sehr gut nachzuweisen ist und aufgrund des guten Signal-Rausch-Verhältnisses die Nachweisgrenze des Sensorsystems sogar unterhalb von 1 ppm liegen wird.

Neben den bisher vorgestellten Sensortypen, denen ein Ensemble aus Nanostrukturen als aktive "Schicht" zugrunde liegt, ist es auch möglich, **Sensoren basierend auf den optischen Eigenschaften einzelner Nanostrukturen** zu entwickeln. Wie Kapitel 6 zeigen wird, eignen sich eine Reihe von Nanostrukturen zur effizienten Wellenleitung und bilden abhängig vom Verhältnis der eingestrahnten Wellenlänge zum Durchmesser des Drahtes ein hohes evaneszentes Feld aus. Die Evaneszenzfeldspektroskopie mit Fasern oder ATR-Elementen als sensitives Element ist in der makroskopischen Sensortechnik bereits weit verbreitet und wird zur Detektion von Flüssigkeiten und Gasen genutzt [63, 56]. Peidong Yang et al. [8] stellten im vergangenen Jahr einen Einzel-Nanodraht-Sensor vor, der die wellenleitenden Eigenschaften von einzelnen Zinnoxid (SnO_2) Nanodrähten zur evaneszenten Detektion in Fluoreszenz- und Absorptionsmodus ausnutzt. Ein Bild des Sensors ist in Abb. 3.3 (a) zu sehen, das Schema des Versuchsaufbaus in Abb. 3.3 (b). SnO_2 besitzt ähnlich wie ZnO einen hohen Brechungsindex und ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis bei den in der Veröffentlichung angegebenen Durchmessern von 150 - 200 nm. Die Nanodrähte wurden durch Mikromanipulatoren über 50 μm breiten und 50 μm tiefen Mikrokanälen platziert. Die in Abb. 3.4 untersuchte Probe ist der Farbstoff Eosin-5-Isothiocyanat (EITC) in Wasser. Bei konstanten Durchflussraten durch die Mikrokanäle wurden sowohl die Intensitäten ohne Farbstoff (I_0) als auch mit Farbstoff (I) gemessen und die Absorption $A = \log[I_0/I]$ bestimmt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 3.4 (a) zu sehen. Der Nanodraht wurde mit einem HeCd-Laser bei 325 nm angeregt. Die Lumineszenz des Drahtes wurde mit und ohne Farbstoff aufgenommen. Der Nachteil dieser Methode ist sicherlich der eingeschränkte Wellenlängenbereich unterhalb der Bandkante des Materials SnO_2 zur Anregung der Lumineszenz. Eine größere Wel-

lenlänge erzeugt ein tiefer eindringendes evaneszentes Feld um den Draht, die Absorption würde zunehmen. Abbildung 3.4 (b) zeigt die Absorptionsspektren für unterschiedliche Konzentrationen der EITC-Lösung. Der lineare Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration ist im Inset dieser Abbildung zu sehen. Das in der Veröffentlichung angegebene geringste zu detektierende Flüssigkeitsvolumen besitzt eine Konzentration von 0,3 mM und konnte bei nur einem Durchgang durch den Nanodraht nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeitsgrenze ließe sich jedoch durch Verlängerung des Absorptionsweges, mehrfache Durchgänge durch eine Multi-Pass-Anordnung (z.B. ringförmig) oder einer Brechungsindexanpassung der zu untersuchenden Lösung erreichen.

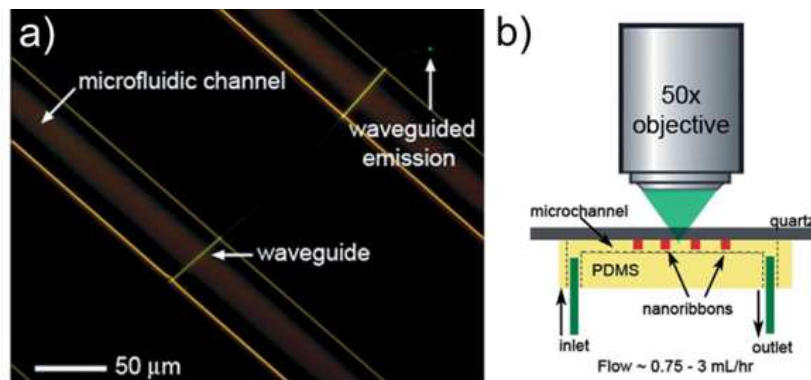


Abbildung 3.3: (a) Aufnahme zweier SnO_2 Nanodrähte, die jeweils über einem flüssigkeitsdurchströmten Mikrokanal liegen. (b) Skizze des Versuchsaufbaus unter einem Mikroskop [8].

3.2 Entwicklung neuer Solarzellenkonzepte

Der photovoltaische Effekt, der die Umwandlung von Photonen in nutzbaren Strom beschreibt, wurde bereits 1839 von Alexandre Edmond Becquerel entdeckt, als er eine Leistungserhöhung einer Batterie unter Sonneneinstrahlung nachwies und sich diesen Effekt zu Nutzen machte. Nachdem die Photoleitfähigkeit unterschiedlicher Materialien, wie Selen oder Kupfer, nachgewiesen wurde, lieferte ein deutscher Physiker, Philipp Lenard, eine erste Erklärung dieses Effektes. Er fand heraus, dass Sonnenlicht Elektronen aus bestimmten Materialien herauslösen kann. 1905 trug Albert Einstein durch die Einführung des Welle-Teilchen-Dualismus des Lichtes zum Verständnis des Photoeffektes bei. Er stellte unter anderem fest, dass die maximale kinetische Energie der durch Photonen erzeugten Elektronen eines Materials nicht von der Intensität der Strahlung sondern deren Energie bzw. der Wellenlänge oder Frequenz abhängig ist. Die Entdeckung eines pn-Überganges reicht in das Jahr 1947 zurück. William B. Shockley, Walther H. Brattain und John Bardeen legten den Grundstein für die Entwicklung der Solarzelle. In den Bell Laboratories wurde in

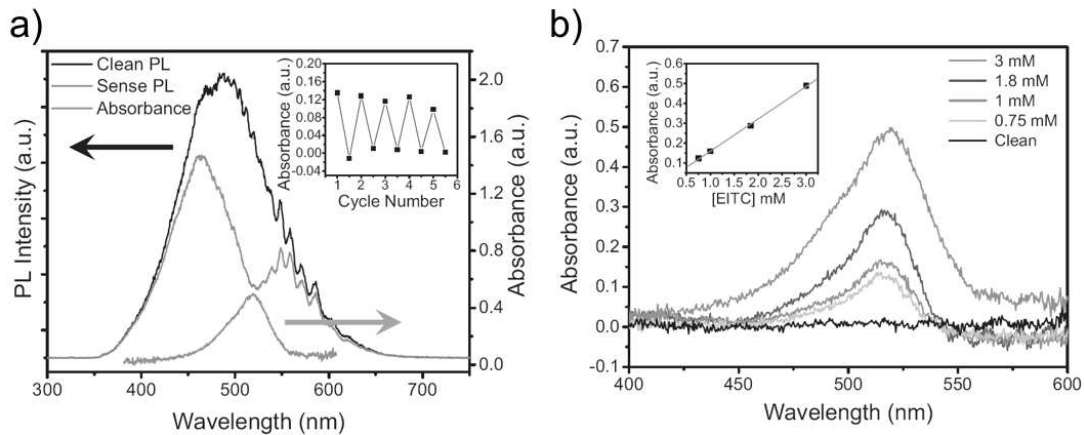


Abbildung 3.4: (a) Fluoreszenzspektrum des Sensors mit und ohne die zu detektierende Lösung aus EITC. Das Inset zeigt die Wiederholbarkeit der Detektion nach der Reinigung mit Wasser für mehrere Durchläufe. (b) Absorptionsspektren unterschiedlicher Konzentration von EITC. Das Inset zeigt den linearen Verlauf der maximalen Absorption für unterschiedliche Konzentrationen in mM (Millimol pro Liter) [8].

den 50er Jahren an der Entwicklung einer Solarzelle geforscht, nachdem zufällig entdeckt wurde, dass ein Gleichrichter aus Silizium (Si) unter Lichteinstrahlung mehr Strom produziert. 1953 wurden die ersten Solarzellen aus Silizium hergestellt, die mit Arsen dotiert waren und einen Wirkungsgrad von anfangs ca. 4 % besaßen.

Obwohl der theoretisch ermittelte maximale Wert des Wirkungsgrades einer Silizium-Solarzelle bei etwa 44 % liegt, wurden im Labor lediglich 33 % realisiert, in der industriellen Produktion nur 11 - 17 % für monokristallines Silizium. Außerdem sind die Herstellungskosten für Solarzellen immer noch sehr hoch. Eine drastische Steigerung der Nutzung der "sauberen" Solarenergie auf Kosten der Energiegewinnung durch fossile Brennstoffe oder Atomenergie stellt die Forschung vor die Aufgabe der Entwicklung von Solarzellen neuer Materialien, höherer Effizienz begleitet von niedrigen Herstellungskosten.

Im Laufe der Entwicklung und Erforschung von Solarzellentypen werden bereits vier Generationen unterschieden:

- Erste Generation: Mono- und polykristalline Siliziumzelle
- Zweite Generation: Dünnschicht-Solarzellen, amorphes Silizium, CIS (Kupfer-Indium-Diselenid)/CIGS (Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid) -Zellen
- Dritte Generation: Solarzellen aus nanokristallinem Material, Photoelektrochemische Zelle (Grätzel-Zelle), Farbstoffdotierte Solarzellen, Polymer-Zellen
- Vierte Generation: Hybride Solarzellen (anorganische Kristalle in einer Polymer-

Matrix)

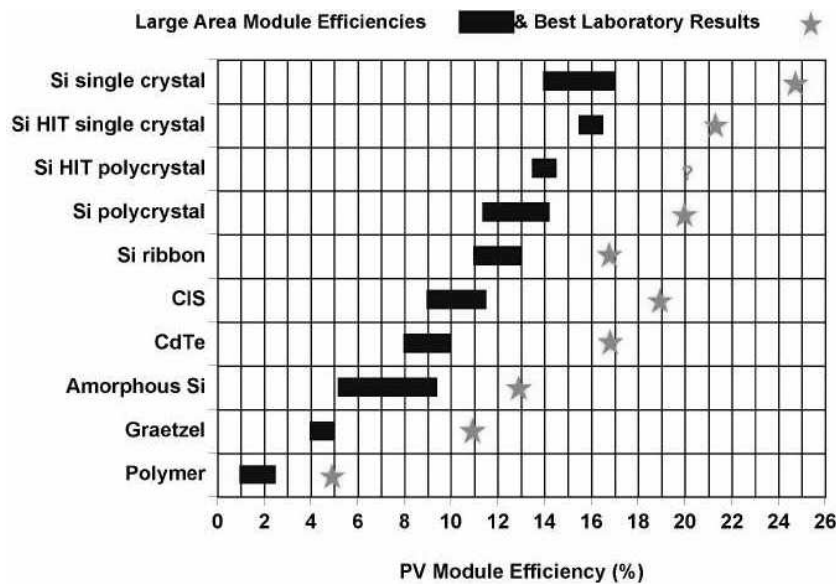


Abbildung 3.5: Konversionseffizienz einiger Solarzellentypen im Vergleich. Blaue Balken: Realisierte Module, Sterne: Laborresultate (Quelle: www.solarnavigator.net).

Die erste Generation der Solarzellen dominiert noch heute alle kommerziell erhältlichen photovoltaischen Anlagen und macht ca. 86 % des Marktes aus. Die Zellen bestehen aus mono- oder polykristallinem Si mit einer Bandlücke (E_g) von ca. 1,1 eV und werden aus Si-Wafern (monokristallin) oder mit günstigeren Verfahren (polykristallin), wie z.B. einem Gießverfahren, hergestellt. Der indirekte Halbleiter Si weist eine geringe Absorption auf und muss daher in dicken Schichten produziert werden, um effizient Strom zu erzeugen. Aufgrund der indirekten Bandlücke weisen die Ladungsträger aber eine verhältnismäßig hohe Rekombinationszeit auf, um über den pn-Übergang zu den Kontakten zu gelangen. Weitere Vorteile sind der breite Absorptionsbereich und die hohe Ladungsträgermobilität. Zu den Nachteilen zählen vor allem die hohen Kosten und der Energieaufwand während der Produktion. Die Konversionseffizienz oder der Wirkungsgrad (Begriffsklärung siehe Kapitel 8.2) der monokristallinen Si-Zelle ist trotz erheblicher Anstrengungen zur Optimierung neu entwickelter Materialsysteme für Solarzellen am effektivsten. Lediglich Konzentrator-Zellen können diese Effizienz überbieten. Sie bestehen aus winzigen effizienten Halbleiter-Solarmodulen, z.B. basierend auf Silizium, auf die durch Linsen gebündeltes Licht trifft. Ein Forschungskonsortium unter Leitung der University of Delaware konnte im letzten Jahr mit einer Konzentrator-Zelle eine Rekord-Effizienz von 42,8 % unter Laborbedingungen erzielen.

Solarzellen der zweiten Generation bestehen aus dünnen Filmen von amorphem Silizium ($E_g \sim 1,7\text{eV}$, auf Stahlsubstrat), Gallium-Arsenid (GaAs), Cadmium-Tellurid (Cd-

Te, $E_g \sim 1,58$ eV) mit Cadmiumsulfat (CdS) oder Heterostrukturen aus Kupfer-Indium-(Gallium)-Diselenid, so genannten CI(G)S-Zellen ($E_g \sim 1,38$ eV). Dünnschichtverfahren erlauben ein großflächiges, materialsparendes und kostengünstiges Auftragen von Schichten auf einer Vielzahl von Substratmaterialien. Trotz geringerer Konversionseffizienz (Abb. 3.5) stellen sie eine kostengünstige Alternative zu den Solarzellen erster Generation dar. Die Solarmodule sind aufgrund der geringen Schichtdicke leichter, besser transportabel, daher einfach installierbar, und auf flexiblen Materialien herzustellen. Zudem birgt amorphes Silizium Risiken aufgrund einer erhöhten toxischen Wirkung.

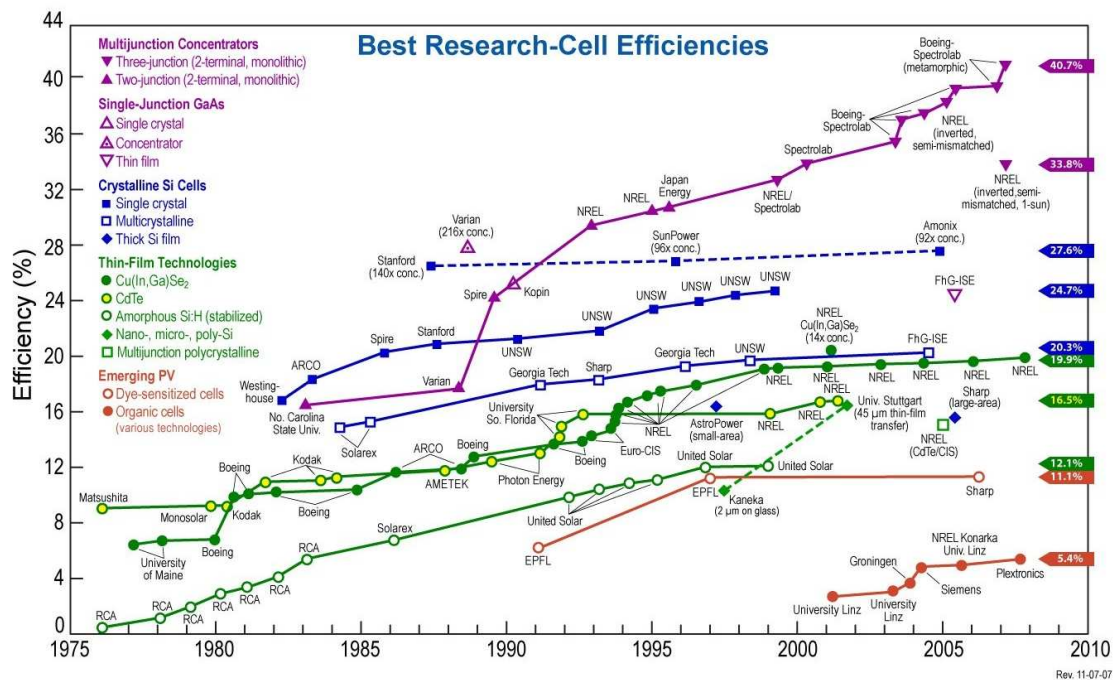


Abbildung 3.6: Zeitliche Entwicklung der Effizienz der Energieumwandlung unterschiedlicher Solarzellentypen (Quelle: National Renewable Energy Laboratory, www.nrel.gov).

Die dritte Generation der Solarzellen besteht aus Materialsystemen, die keinen "traditionellen" pn-Übergang bilden. Hierzu zählen nanokristalline, photoelektrochemische, Farbstoff-dotierte hybride und polymerbasierte Solarzellen. Farbstoffdotierte hybride Solarzellen (DSSC) bestehen beispielsweise aus einem dünnen porösen Titandioxid-Film auf dessen Oberfläche Farbstoffmoleküle adsorbiert sind. Diese sind eingebettet in ein Polymer, das als Elektrolyt wirkt, d.h. als Ladungsüberträger (Löcher) zum elektrischen Kontakt dient. Photonen regen die Elektronen eines Farbstoffes in das höchst besetzte Orbital (HOMO) an, von wo sie in das Leitungsband des Titandioxids übertragen werden und weiter zum anliegenden (transparenten) Kontakt wandern. Die meisten Generation-3-Zellen können großflächig auf flexiblen Materialien realisiert werden, besitzen transparente

Kontakte und haben bisher kaum Marktreife erlangt. Eine Konversionseffizienz der DS-SCs von 10,4 % [64] wurde bereits 2001 im Labor erzielt. Die Aussicht auf weit höhere Effizienzen durch Optimierung und Implementierung neuer Materialien verstärkte die Forschung an diesen Solarzellen. Es werden bereits Konversionseffizienzen von über 20% vorhergesagt. Die Fortschritte der Entwicklung von Solarzellentypen hinsichtlich ihrer Effizienz von 1975 bis 2008 ist in Abb. 3.6 dargestellt. Monokristalline Si-Zellen bieten zwar einen hohen Wirkungsgrad, die historische Entwicklung der Effizienz ist jedoch beinahe linear. Dagegen steigt der Wirkungsgrad neuartiger Solarzellenkonzepte stetig an. Diese sind um ein Vielfaches kostengünstiger in der Produktion als monokristallines Silizium. Die Produktionskosten einer DSSC belaufen sich bereits auf nur ein Viertel der Herstellungskosten einer monokristallinen Si-Zelle. Bei weiterer Effizienzsteigerung auch in der Serienproduktion ist damit eine günstige Alternative gegeben.

Die vierte Generation umfasst Solarzellen, die sich erst in frühen labortechnischen Entwicklungsphasen befinden. Die Typen dieser Generation sollen vor allem Mischformen (Hybriden) der bereits genannten sein. Sehr intensive Forschung wird an Materialgemischen aus Nanostrukturen/Polymer, Nanostrukturen/Farbstoff und Nanostrukturen/Farbstoff/Polymer betrieben [10, 11, 12, 13]. Polymer-Solarzellen erreichen derzeit Wirkungsgrade von unter 5 % [65]. Im Vergleich zu den bereits etablierten Si- oder GaAs-Zellen (24 % mono-Si Labor, 31 % GaAs Labor) ist die Ausbeute niedrig, theoretisch lassen sich jedoch sehr viel höhere Werte erzielen. Die Implementierung von n-leitenden ZnO-Nanodrähten bietet die Vorteile eines hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses zur effektiven Adsorption von Farbstoffen oder großer Wechselwirkungszone mit p-leitenden Polymeren, eines schnellen Elektronenflusses und hoher Diffusionslängen entlang der Drähte aufgrund der guten Leitfähigkeit durch ausgezeichnete Kristallinität und einer guten Anpassung der Bandkanten an die Orbitale bestimmter p-Polymere, wie z.B. PEDOT:PSS (Clevios P). P-leitende konjugierte Polymere sind für Solarzellenmodule interessant, da sie leicht, flexibel und halb-transparent sind [66]. Unter Zugabe spezieller Chemikalien werden sie in Wasser löslich bzw. bilden eine Dispersion, so dass sie großflächig auf eine Vielzahl von starren oder flexiblen Substraten gedruckt werden können. Die hohe Lebensdauer bestimmter Polymere (Clevios P) beträgt laut Herstellerangaben etwa 10.000 Stunden. Die transparenten oder halbtransparenten Polymere können in einer ZnO-Nanodraht-Polymer-Matrix jedoch nur zur Umwandlung von Photonen in Ladungsträger genutzt werden, wenn ihre Absorption erhöht wird. Dies kann durch eine Zunahme der Schichtdicke geschehen. Da die Leitfähigkeit der p-leitenden Polymere jedoch von der Schichtdicke abhängig ist, wirken diese beiden Eigenschaften einander entgegen [67]. Eine ausführliche Betrachtung der Grundlagen und Wirkungsweise eines solchen Solarzellentyp wird in Kapitel 8 durchgeführt. Die Zugabe von geeigneten Farbstoffen, die in aktuellen Veröffentlichungen meist Ruthenium-basierte Farbstoffe sind [12], ermöglicht eine hohe

Absorption von Sonnenlicht im Wellenlängenbereich von 400 – 800 nm und die Anregung von Ladungsträgern.

Anhand der Abbildung 3.7 (a) ist zu sehen, dass Polymere (PEDOT:PSS) auf flexiblen Substraten hergestellt werden können. Eine Reihe von Herstellungsmethoden (Kap. 2.3) ermöglicht auch das Wachstum von orientierten ZnO-Nanodrähten hoher Dichte und geringem Durchmesser auf flexiblem Untergrund (Abb. 3.7 (b)).

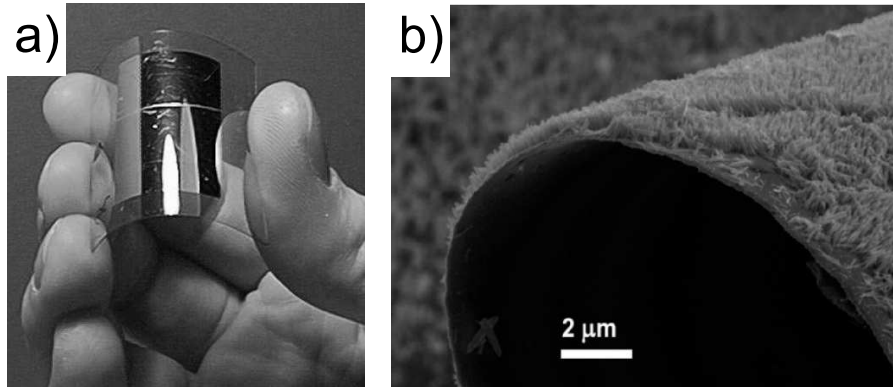


Abbildung 3.7: Haltbarkeit von Polymeren (a) (Quelle: Universität Oldenburg, Abteilung Energie- und Halbleiterforschung) und ZnO-Nanodrähten (b) [68] auf flexiblen Substraten.

W. J. E. Beek et al. [10] erreichten 2006 eine Konversionseffizienz von ca. 0,92 % und eine externe Quanteneffizienz von 27 % bei einer Wellenlänge von 480 nm mit einer hybriden Solarzelle. Diese bestand aus Polythiophen (P3HT), einem p-leitenden konjugierten Polymer, und ZnO-Nanopartikeln, dem n-leitenden Bestandteil des aktiven Solarzellenmaterials. Wirkungsgrade, die durch ZnO-Nanostrukturen (Partikel, Nanodrähte) und leitendem Polymer gemessen wurden, bewegen sich im Bereich weniger Prozent [11, 69, 70]. Die Verwendung von TiO_2 Partikeln in einer Matrix aus p-leitendem Polymer führt dagegen nur zu einer Effizienz von $\eta = 0,4 - 0,45$ % [11].

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung von ZnO als aktives Sensormaterial ist besonders hinsichtlich der Ausnutzung der elektrischen Eigenschaften des Materials und deren Änderung beim Kontakt mit einer Vielzahl von Substanzen studiert und umgesetzt worden [58, 59, 60, 61]. Eingesetzt werden sowohl dünne als auch nanokristalline Filme, Nanopartikel und Nanodrähte. Schnelle Ansprechzeiten und eine hohe Sensitivität sprechen für diese Art der elektrischen Sensoren. Die Selektivität der Sensoren wurde bisher kaum diskutiert. Es existieren

erste Ansätze, die Oberflächen von Nanodrähten durch entsprechende Rezeptormoleküle zu aktivieren [71, 72, 73]. Ein gutes Ansprechverhalten und eine signifikante Änderung der Leitfähigkeit von ZnO-Nanodrähten erfordern allerdings Betriebstemperaturen eines Sensormoduls von bis zu 400 °C [74]. Die Evaneszenzfeldspektroskopie mit einzelnen Nanodrähten oder beschichteten ATR-Elemente beruht auf einer optischen Wechselwirkung zwischen den Strukturen und der umgebenden Materie. Die größte Sensitivität versprechen aufgrund ihrer Dimension und des hohen evaneszenten Feldes einzelne sehr dünne Nanostrukturen. Dieses bereits experimentell realisierte Konzept [8] scheint für den praktischen Einsatz eher ungeeignet. Die Fertigung des Sensors bedarf der Mikromanipulation einzelner Drähte auf einem Substrat und der Aufnahme des Photolumineszenz- oder Fluoreszenzsignals durch ein Mikroskopobjektiv. Allerdings ist ein Betrieb bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizelemente möglich. Falls Lichtkopplung und Signalaufnahme modifiziert werden können, ist aufgrund der Dimension des einzelnen Drahtes ein höchst miniaturisierter Sensor denkbar, der aus einer Vielzahl unterschiedlich selektiver Module besteht. In Handhabung und technischer Verwirklichung erscheint das Sensorkonzept der Beschichtung konventioneller Multireflexions- oder ATR-Elementen als Oberflächen- und Evaneszenzfeld-vergrößernde Schicht vielversprechend. Mit Hilfe der nasschemischen Wachstumsmethode oder der Elektrodeposition (Kapitel 2.3) stehen bereits zwei Methoden zur Verfügung, um ZnO-Nanodrähte definiert auf einer Vielzahl von Substraten zu synthetisieren. Eine Selektivität ist aufgrund der Wahl der Lichtquelle gegeben, die über einen Absorptionsübergang des zu detektierenden Moleküls abgestimmt werden muss. Zusätzlich kann auch hier die Wirkungsweise von Rezeptormolekülen zur Aktivierung der Drahtoberflächen getestet werden. Klare Vorteile liegen also in der einfachen Herstellung der Sensoren, dem Betrieb bei Raumtemperatur, der Selektivität und gegebenenfalls eines fasergekoppelten Systems, d.h. ohne zusätzliche zu berücksichtigende freie Absorptionswege und eine einfache Einkopplung und Auskopplung der transmittierten Intensität.

Die Mechanismen der Lichtkopplung von einem Substrat in Nanodraht-Beschichtungen sind bisher nicht untersucht worden. Vorteile werden sich jedoch durch die Erhöhung des evaneszenten Feldes eines ATR-Elementes und der oberflächenvergrößernden Eigenschaft der Beschichtung versprochen.

Der Einsatz von ZnO-Nanodrähten als n-leitendes Material in Solarzellen klingt vielversprechend aufgrund der hohen Ladungsträgerdichten des II-VI-Halbleiters, der optimalen Perkolationsspfade der Ladungsträger, die vom p-leitenden Polymer zum ZnO bereitgestellt werden und einer möglichen großflächigen und kostengünstigen Herstellung. Die Wirkungsgrade, die mit derartigen hybriden Solarzellen im Laborbetrieb erreicht werden konnten, sind niedrig. Die Wirkungsgrade von Silizium-basierten Solarzellen werden

diese neuen Module nicht erreichen. Trotzdem besteht ein Potential in der Kosteneffizienz, die die niedrigen Wirkungsgrade rechtfertigen könnte. Ein Anliegen der Forschung ist es derzeit, die grundlegenden Eigenschaften des Materialkomplexes zu erforschen, um optimale Parameter in Dicke, Durchmesser und Orientierung der ZnO-Nanostrukturen und Filmdicke, Leitfähigkeit und Absorptionsvermögen der Polymere festzustellen. Mittel- und langfristig sollen neuartige Solarmodule den Bedarf an erneuerbaren und sauberen Energien decken.

4 Evaneszenzfeldspektroskopie

Optische Detektionsverfahren bieten im Vergleich zu chemischen oder elektrischen Methoden den Vorteil, dass die Selektivität durch die Wahl der Lichtquelle bestimmt ist. Eine Vielzahl von Laserlichtquellen, z.B. DFB (Distributed FeedBack)-Dioden, Quantenkaskadenlaser usw., decken einen weiten Spektralbereich im nahen Infraroten (NIR) und mittleren Infraroten (MIR) ab, und sie sind über einzelne Fundamentale oder Nebenbanden der Rotations-Vibrationslinien der Moleküle durchstimmbar. Absorptionsspektroskopie eignet sich besonders zur Untersuchung optisch transparenter und homogener Medien unter Vernachlässigung von Streuung. Durch Anwendung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes kann aus der Intensitätsabschwächung der Ausgangsintensität beim Durchgang der abgestimmten Wellenlänge durch ein Medium die Konzentration der Moleküle bestimmt werden. Sollten die Bedingungen für die Absorptionsspektroskopie nicht erfüllt sein, stellt die Evaneszenzfeldspektroskopie eine geeignete Alternative dar. Eine Intensitätsänderung des Lichtes tritt nicht beim direkten Durchgang durch das Medium auf. Eine Wechselwirkung geschieht auf Grundlage der inneren Totalreflexion in einem wellenleitenden Medium, die zur Ausbildung eines wechselwirkenden evaneszenten Feldes am Umkehrpunkt einer Reflexion in den Bereich des umgebenden Mediums führt. Herkömmliche wellenleitende Materialienformen sind Prismen, Fasern oder plane Multireflexionselemente. Die evaneszente Wechselwirkung basiert auf den Phänomenen der abgeschwächten und frustrierten Totalreflexion. Diese werden im Verlauf des Kapitels beschrieben. Der Einsatz oberflächenvergrößernder Schichten aus ZnO-Nanodrähten, die zudem durch ein hohes evaneszentes Feld zur effektiven Wechselwirkung mit umgebender Materie gekennzeichnet sind, wurde im vorigen Kapitel anhand von aktuellen Beispielen aus der Forschung diskutiert. Hier sollen die Grundlagen der Evaneszenzfeldspektroskopie erläutert und für diese speziellen Wellenleiter modifiziert werden.

4.1 Grundlagen der Evaneszenzfeldspektroskopie

Trifft Licht auf die Grenzfläche zweier unendlich ausgedehnter Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex, wird es teilweise reflektiert und gebrochen. Für den Übergang an der Grenzfläche eines optisch dichteren Mediums mit dem Brechungsindex n_1 und eines optisch dünneren Mediums mit n_2 , d.h. $n_1 > n_2$, gilt das Gesetz von Snellius:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi. \quad (4.1)$$

Diese Beziehung ist in Abb. 4.1 skizziert. Der Winkel θ bezeichnet den Einfallswinkel bzw. Reflexionswinkel relativ zum Lot auf die Grenzfläche und φ den Brechungswinkel des transmittierten Strahls. Für eine verkürzte Schreibweise seien im weiteren Verlauf des Kapitels $n_{12} = n_1/n_2$ und $n_{21} = n_2/n_1$.

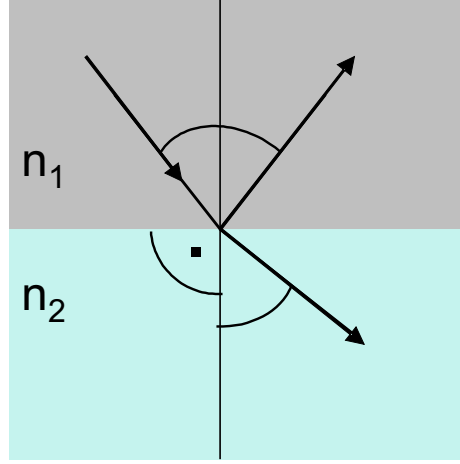


Abbildung 4.1: Interne Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex, $n_1 > n_2$.

Der reflektierte Anteil der einfallenden Feldamplitude mit senkrechter und paralleler Polarisation ist durch die Fresnel-Gleichungen gegeben:

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \varphi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \varphi} \quad (4.2)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \varphi}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \varphi}. \quad (4.3)$$

Die in den Fresnel-Gleichungen enthaltenen Winkel sind durch das Gesetz von Snellius miteinander verknüpft. Für $n_1 > n_2$ existiert ein kritischer Winkel θ_c :

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (4.4)$$

für den der transmittierte Strahl um einen Winkel von 90° gebrochen wird. Die Reflektivität paralleler und senkrechter Polarisation nimmt für diesen Winkel einen Wert von 100 % an. Falls $\theta > \theta_c$ ist, nimmt der Winkel des gebrochenen Strahls φ einen imaginären Wert an und beträgt:

$$\cos \varphi = (1 - \sin^2 \varphi)^{1/2} = i \frac{(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{n_{21}}. \quad (4.5)$$

Die Fresnel-Gleichungen für die Reflexion lauten unter Berücksichtigung dieser Beziehung:

$$r_{\perp} = \frac{\cos \theta - i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{\cos \theta + i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (4.6)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_{21}^2 \cos \theta - i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{n_{21}^2 \cos \theta + i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}. \quad (4.7)$$

Da das Reflexionsvermögen senkrechter und paralleler Polarisation einen Wert von 1 für $\theta > \theta_c$ annimmt, tritt Totalreflexion im dichteren Medium auf, die auch innere Totalreflexion genannt wird. Beim Auftreten einer Totalreflexion wird keine Energie in das angrenzende dünnere Medium übertragen, die gesamte Energie wird reflektiert. Energieverluste treten jedoch in realen Medien aufgrund der Absorption des lichtleitenden Mediums auf. Geringe Verluste zeigen sich auch an der Grenzfläche zum dünneren Medium, die vor allem für die Spektroskopie von Bedeutung sind. Wird das Medium mit n_2 durch ein absorbierendes ersetzt, so muss anstatt eines realen Brechungsindex ein komplexer, \hat{n}_2 , betrachtet werden:

$$\hat{n}_2 = n_2(1 - i\kappa). \quad (4.8)$$

In dieser Gleichung ist κ der Abschwächungskoeffizient oder molare Absorptionskoeffizient und ist mit dem Absorptionskoeffizienten durch folgende Gleichung verknüpft:

$$\alpha = 4\pi n\kappa/\lambda. \quad (4.9)$$

Tritt Totalreflexion an einer Grenzfläche auf, so kommt es im optisch dünneren Medium zu einem exponentiellen Abfall der elektrischen Feldamplitude. Dieses evaneszente Feld hängt vom Abstand z zur Grenzfläche und von der Eindringtiefe d_p ab:

$$E = E_0 \exp(-z/d_p). \quad (4.10)$$

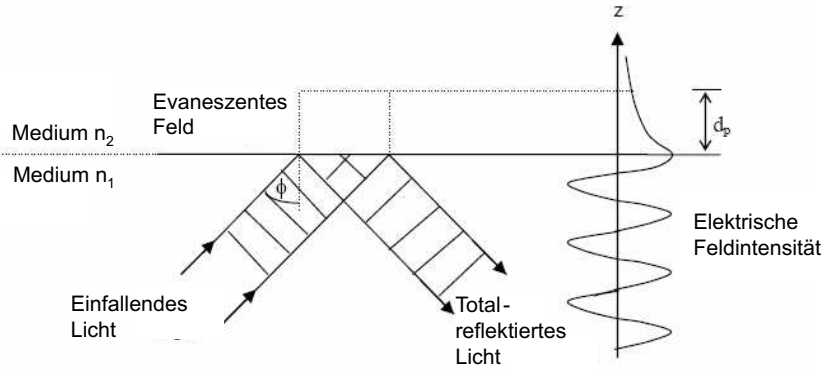


Abbildung 4.2: Skizze der Propagation einer elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche von dichtem und dünnerem Medium.

Die Änderung des Verlaufs einer sinusförmigen Welle im dünneren Medium ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Eindringtiefe d_p ist gekennzeichnet und gibt an, in welchem Abstand zur Grenzfläche die Feldamplitude E_0 auf den Wert $1/e$ ihres ursprünglichen Betrags gesunken

ist. Sie lässt sich durch die folgende Gleichung bestimmen:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}. \quad (4.11)$$

Die Eindringtiefe ist linear von der Wellenlänge abhängig, desweiteren vom Verhältnis der Brechungsindizes und vom Einfallswinkel. Die Ausbreitung einer evaneszenten Welle wird demnach durch höhere Wellenlängen und eine gute Brechungsindexanpassung ($n_{21} \rightarrow 1$) der Medien gefördert. Ein weiteres Phänomen, das bei der Totalreflexion auftritt, ist eine Strahlversetzung, die Goos-Hänchen-Shift genannt wird und ausführlich in [75] beschrieben ist. Wird ein Lichtstrahl als Überlagerung eines Kontinuums ebener Wellen betrachtet, der an einer Grenzfläche eines Dielektrikums zu einem dünneren Medium hin reflektiert wird, so treten geringe Phasenverschiebungen jeder einzelnen Welle auf [63], die sich als laterale Verschiebung äußern. Diese Verschiebung ist sehr gering für optische Frequenzen, falls der Einstrahlwinkel nicht nahe des kritischen Winkels gewählt wird.

In der Evaneszenzfeldspektroskopie wird die Wechselwirkung des evaneszenten Feldes mit einem umgebenden Medium ausgenutzt. Dabei treten zwei Mechanismen auf. Die frustrierte Totalreflexion (FTR) beruht auf der Wechselwirkung mit einem nicht-absorbierenden Medium, bei der kein Energieverlust auftritt. Es tritt aber eine Änderung der Reflektivität zugunsten der Transmittivität auf. Dies kann beispielsweise durch die Änderung des Brechungsindex des angrenzenden dünneren Mediums geschehen. Vor allem für Einfallswinkel nahe des kritischen Winkels wirkt sich eine Brechungsindexänderung stark auf das Reflexionsvermögen des Wellenleiters aus. Diese Änderung kann durch die Ausnutzung der Wellenlängendispersion eines zu untersuchenden Mediums gezielt herbeigeführt werden. Da der Brechungsindex wellenlängenabhängig ist, führen vor allem geringe Wellenlängenänderungen unter Einfall des Lichtes nahe des kritischen Winkels zu einer Änderung der in einem Wellenleiter geführten Intensität des Lichtes.

Die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) ist dagegen ein Verlustmechanismus. Sie wird durch ein an den Wellenleiter angrenzendes absorbierendes Medium hervorgerufen. Die Totalreflexion wird abgeschwächt, da es zu einer Absorption durch dieses Medium kommt, die ebenfalls als Intensitätsverlust gemessen werden kann. Experimentell wird die ATR ausgenutzt, indem bei konstantem Einfallswinkel die Wellenlänge der Lichtquelle über die Absorptionsbande einer Spezies abgestimmt wird.

4.2 Evaneszenzfeldspektroskopie mit ZnO-Nanodrähten

Optische Wellenleiter mit Durchmessern im μm -Bereich (Optische Fasern) oder mm-cm-Maßstab (Planare Wellenleiter) werden bereits seit Jahrzehnten hergestellt, modifiziert und hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten untersucht.

Sie finden Einsatz in der Telekommunikation oder in der Sensorik, wo beispielsweise kommerziell erhältliche optische Fasern zur evaneszenten Detektion von Flüssigkeiten oder Gasen genutzt werden [76, 77]. Der interessante Wellenlängenbereich für eine Vielzahl umweltrelevanter Gase befindet sich im nahen Infrarot (NIR) und mittleren Infrarot (MIR). Die Evaneszenzfeldspektroskopie nutzt eine resonante Wechselwirkung durchstimmbarer Laserquellen mit einem Absorptionsband des zu untersuchenden Gases aus. Eine Erhöhung der Sensitivität herkömmlicher Evaneszenzfeldsensoren wird durch eine hohe Anzahl von Totalreflexionen im Material oder geeignete sensitive Beschichtungen erreicht [78, 79].

Nanotechnologische Konzepte bieten Alternativen, die die Sensitivität evaneszenter Sensoren positiv beeinflussen können. Wellenleitende Strukturen mit Durchmessern im nm-Bereich, die weit unterhalb der genutzten Wellenlängen liegen, können einen großen Teil des Lichtes als evaneszentes Feld außerhalb der Struktur verlustfrei führen [80, 81]. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von Nano-Sensoren aus einzelnen Strukturen bis hin zu sensitiven Beschichtungen, die nicht nur die Oberfläche eines herkömmlichen Wellenleiterelements um ein Vielfaches vergrößern, sondern auch das evaneszente, wechselwirkende Feld verstärken.

In Abb. 4.3 ist die Skizze eines trapezförmigen Multireflexionselementes in einer Vakuumzelle zu sehen. Die Anzahl N der Reflexionen, die innerhalb eines solchen Elementes mit Länge l und Dicke t beim Durchlauf eines Lichtstrahls mit dem Einfallswinkel θ auftritt, ist gegeben durch:

$$N = \left(\frac{l}{t} \right) \cot \theta. \quad (4.12)$$

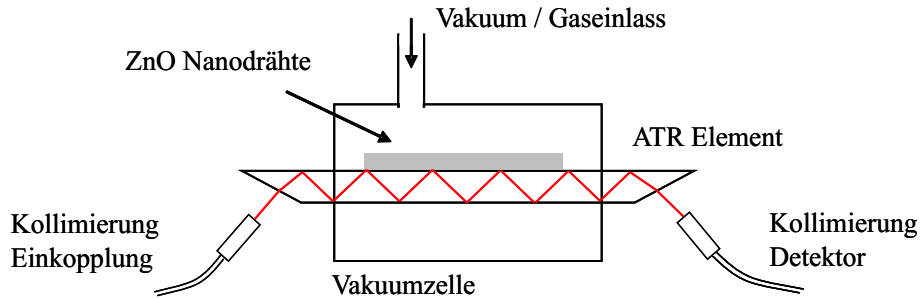


Abbildung 4.3: Aufbau eines Evaneszenzfeldsensors aus trapezförmigem Multireflexionselement mit Nanodraht-Beschichtung in einer Zelle sowie fasergekoppelter Ein- und Auskopplung von Licht.

Innerhalb einer Zelle, in die die zu untersuchende Spezies eingeleitet wird, steht als effektive Länge eines Multireflexionselementes der dort befindliche Teil des Substrates zur Verfügung. Eine Einkopplung von Licht geschieht beispielsweise fasergekoppelt durch Kollimation auf die schrägen Endflächen des Substrates mit Brechungsindex n_1 . Am anderen Ende wird das Licht in eine Faser gekoppelt und zu einem Detektor geführt. Dort wird

die transmittierte Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen.

Ist das Reflexionselement von einer absorbierenden Spezies umgeben, so findet eine Abschwächung der ursprünglichen Intensität I_0 statt, die exponentiell mit dem Abstand d von der Grenzfläche der beiden Medien abnimmt:

$$I(\omega) = I_0(\omega)e^{-\alpha_{ext}(\omega)d}. \quad (4.13)$$

Der Abschwächungskoeffizient $\alpha_{ext}(\omega)$ ist nicht zu verwechseln mit dem Absorptionskoeffizienten. Der Abschwächungskoeffizient entspricht ohne das Auftreten zusätzlicher Verlustmechanismen, wie z.B. Streuung, dem Absorptionskoeffizienten. Ist dies nicht der Fall, so gilt [24]:

$$\alpha_{ext}(\omega) = \alpha_{abs}(\omega) + \alpha_{streu}(\omega). \quad (4.14)$$

Der Abschwächungs- oder Extinktionskoeffizient $\alpha_{ext}(\omega)$ berücksichtigt neben der Absorption auch das Auftreten von Streuung im zu detektierenden Medium. Die Konzentration einer Spezies lässt sich mit Hilfe von Gleichung 4.13 durch Einführen der Extinktion E und der spezifischen Extinktion $\alpha_s(\omega)$ pro Reflexion bestimmen [24]:

$$E = -\ln\left(\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}\right) = \alpha_s(\omega) \cdot C \cdot d. \quad (4.15)$$

Das Produkt aus spezifischer Extinktion $\alpha_s(\omega)$ und Konzentration C entspricht der Abschwächung $\alpha(\omega)$. Die Konzentration kann außerdem durch Integration über einen bestimmten Frequenzbereich des eingestrahnten Lichtes bestimmt werden:

$$A = \int -\ln\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}d\omega = C \cdot d \int \alpha_s(\omega)d\omega = C \cdot d \cdot K. \quad (4.16)$$

Das Produkt $d \cdot K$ ist somit ein konstanter Kalibrationsfaktor. Die Gleichungen müssen bei Mehrfachreflexionen in einem Multireflexionselement um die entsprechende Anzahl N der Totalreflexionen im Substrat erweitert werden, da eine Abschwächung für jede Totalreflexion auftritt und die Intensität beeinflusst. Der Abstand d von der Grenzfläche des Reflexionselementes und des umgebenden Mediums in Gleichung 4.13 soll im Folgenden diskutiert werden. Während in der Absorptionsspektroskopie die Schichtdicke d der Weglänge des Lichtes im Medium entspricht, mit dem es direkt wechselwirkt, muss im Falle der Totalreflexion in Reflexionselementen oder beschichteten Reflexionselementen eine effektive Dicke d_{eff} anstelle von d eingeführt werden. Diese beschreibt die Stärke der Wechselwirkung des evaneszenten Feldes mit einer Materie. Sie entspricht der Dicke eines Films, die nötig wäre, die gleiche Abschwächung in einer Transmissionsmessung hervorzurufen, die auch durch die Totalreflexion und folgende Abschwächung in einem ausge dehnten Medium auftreten würde. Eine einfache Herleitung von d_{eff} für Bulkmaterialien und dünne Filme wird in [56] durchgeführt. Das Multireflexionselement als Bulkmaterial besitzt eine effektive Dicke, die durch eine Beschichtung mit einem dünnen Film, z.B.

aus ZnO-Nanodrähten, eine Änderung erfährt. Die Betrachtung der ZnO-Nanodrähte als dünnen Film stellt eine Vereinfachung des Sachverhaltes dar, der auf diese Weise jedoch hinreichend genau beschrieben werden kann. Die wichtigsten Ergebnisse der Herleitung von Harrick [56] sollen nun präsentiert werden.

Eine einfache Herleitung der effektiven Dicken ist möglich, falls im angrenzenden Medium eine geringe Abschwächung auftritt. So kann anstatt des exponentiellen Zusammenhangs in Gleichung 4.13 eine lineare Abhängigkeit $I/I_0 \approx 1 - \alpha d$ approximiert werden. Für die Reflektivität R des Bulkmaterials und eines dünnen Films bei einer Totalreflexion gilt dann:

$$R = 1 - \alpha d_{eff} \quad (4.17)$$

und:

$$R^N \approx 1 - N\alpha d_{eff} \quad (4.18)$$

für die Gesamtzahl N der Totalreflexionen und $\alpha d_{eff} \ll 1$. Die effektive Dicke von Bulkmaterialien beträgt [56]:

$$d_{eff} = \frac{n_{21} E_0^2 d_p}{2 \cos \theta}. \quad (4.19)$$

Die Kopplungsstärke des evaneszenten Feldes zum absorbierenden Medium hängt demnach von der Eindringtiefe d_p , der Amplitude des evaneszenten Feldes E_0 an der Grenzfläche beider Medien (hier: normiert unter der Annahme, dass das eingestrahlte elektrische Feld E ursprünglich die Amplitude 1 besitzt), vom Einfallswinkel θ und dem Verhältnis der Brechungsindizes n_{21} ab. Für $n_2 < n_1$ gelten folgende einfache Regeln für das Verhalten von Eindringtiefe und effektiver Dichte: Bei kleinen Einfallswinkel ist die effektive Dicke größer als die Eindringtiefe in das dünnere Medium oder ist, je nach Wellenlänge, etwa gleich groß. Für große Einfallswinkel ist die effektive Dicke kleiner als die Eindringtiefe und kann für streifenden Lichteinfall bis auf einen Wert Null sinken. Da beide Größen, d_{eff} und d_p , von der Wellenlänge abhängen, nehmen diese mit steigender Wellenlänge zu. Falls eine Beschichtung des Reflexionselementes mit einem dünnen Film vorliegt, beträgt die effektive Dicke des Films [56]:

$$d_{eff} = \frac{n_{21} E_0^2 t}{\cos \theta}. \quad (4.20)$$

Anstelle der Abhängigkeit von der Eindringtiefe gilt nun eine Abhängigkeit von der Filmdicke t . Sowohl bei Benutzung eines Bulkmaterials als auch bei Vorliegen eines dünnen Filmes ist vor allem die Brechungsindexanpassung von Bedeutung, um eine hohe Wechselwirkung zu erzielen. Da die effektive Dicke ein Maß für die Kopplung der evaneszenten Welle an das zu untersuchende Medium ist, sollte diese idealerweise nicht kleiner als die Eindringtiefe d_p sein. Die Länge von senkrecht zum Substrat wachsenden Nanodrähte kann einer Filmdicke t entsprechen. Im Falle einer Beschichtung mit ZnO-Nanodrähten ist aber ein sehr viel komplexeres Modell der evaneszenten Wechselwirkung zu betrachten. Es

existieren Zwischenräume zwischen den Nanostrukturen, die durch einfache formale Zusammenhänge nicht beschrieben werden können. Eine Kopplung von Licht in die Drähte führt zur Wellenleitung entlang der ZnO-Nanodrähte und der Interaktion zwischen ihnen. Licht breitet sich in den Nanodrähten bevorzugt entlang der Wachstumsrichtung aus, was durch das räumliche Confinement der Photonen verursacht wird. Die Lichtausbreitung in dünnen Filmen geht jedoch von der Annahme aus, dass sich Licht in horizontaler Richtung entlang des Filmes ausbreitet, d.h. in der Ausbreitungsrichtung des Lichtes im Multireflexionselement. Es ist daher eine genaue Analyse der Wellenleitungseigenschaften in einzelnen ZnO-Nanodrähten und eines Ensembles aus Nanodrähten notwendig. Diese werden im Detail in Kapitel 6 anhand von Simulationen beschrieben. Darüber hinaus ist eine genaue Kenntnis des Verhaltens des Lichtes beim Übergang vom wellenleitenden Substrat in die wellenleitenden Nanostrukturen notwendig.

4.3 Ausblick

Typische Multireflexionselemente für die Evaneszenzfeldspektroskopie mit planaren Wellenleitern sind Zinkselenid (ZnSe), Germanium (Ge), Silizium (Si) oder Bariumfluorid (BaF_2) aufgrund ihrer guten optischen Transmission im NIR und MIR und der chemischen Stabilität. Eine interessante Alternative stellt Lithiumniobat (LiNbO_3) dar. Es besitzt einen Transmissionsbereich von 320 – 5600 nm und ist aufgrund der hohen Transmission in diesem Bereich durchaus als Multireflexionselement geeignet. Weitere nennenswerte Eigenschaften sind die mechanische Stabilität, optische Homogenität und Nichtlinearität, denen das Material eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten verdankt. Außerdem zeigt LiNbO_3 ferroelektrische, elektrooptische und photorefraktive Effekte [82, 83, 84]. Aufgrund dieser Eigenschaften eignet es sich zur Frequenzverdopplung [85], als Modulator, holographischer Wellenlängenfilter [82], Bauteil in Interferometern und Wellenleiter. Zur Herstellung integrierter optischer Komponenten ist eine gezielte lokale Änderung des Brechungsindex in LiNbO_3 möglich. Dies ist durch Ausnutzung des photorefraktiven Effektes durch Beleuchtung mit sichtbarem Licht (Holographie) oder durch eine thermische Eindiffusion von Fremdatomen möglich [86]. Für den möglichen Einsatz als Wellenleiter zur Evaneszenzfeldspektroskopie soll die Variante der thermischen Diffusion von Fremdatomen, z.B. Titan (Ti), kurz betrachtet werden. Ein definiertes Brechungsindexmuster im Material kann zu einer sehr starken lokalen Änderung des Brechungsindex führen. Die Dimension und der Abstand von Ti-Streifenwellenleitern, die durch eine Kombination aus optischer Lithographietechnik und thermischer Diffusion hergestellt werden, können für einen Single-Mode-Betrieb einer Wellenlänge optimiert werden. So ist eine verlustarme Ausbreitung einer einzigen Mode definierter Wellenlänge möglich. Eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsprozesses von Streifenwellenlei-

tern und deren Eigenschaften ist in Referenz [86] zu finden. Durch das Aufbringen von ZnO-Nanodrähten auf Streifenwellenleitern in LiNbO₃ zur evaneszenten Detektion findet nicht nur die definierte Ausbreitung des Lichtes im Bereich der Streifenwellenleiter statt, sondern auch eine Brechungsindexanpassung.

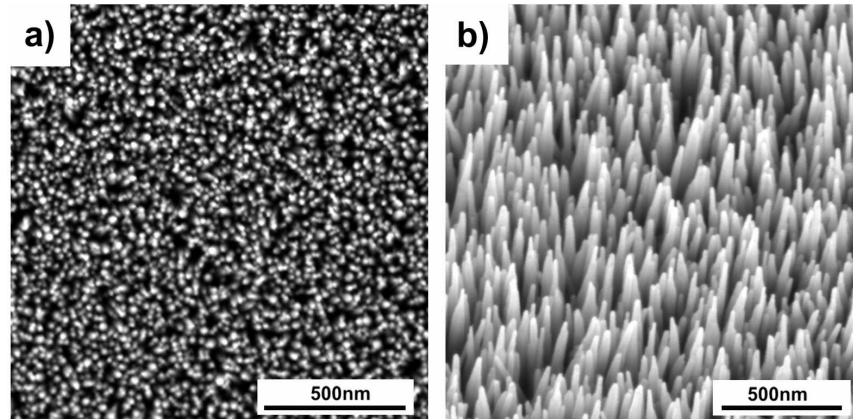


Abbildung 4.4: ZnO Nanodrähte auf einem LiNbO₃-Substrat in (a) Draufsicht und (b) schräger Ansicht mit höherer Vergrößerung.

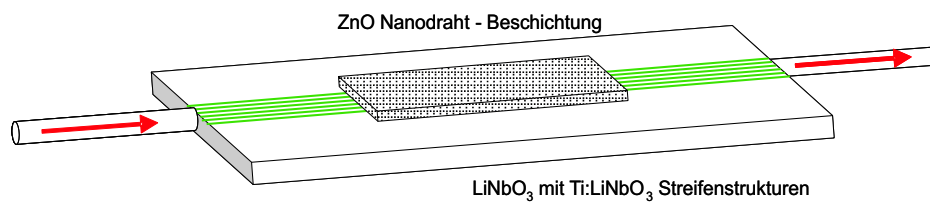


Abbildung 4.5: Skizze eines trapezförmigen Multireflexionselement mit Nanodraht-Beschichtung und integrierten Streifenwellenleitern.

Das Wachstum von ZnO-Nanodrähten auf LiNbO₃ ist praktisch möglich. Die Abbildungen 4.4 (a) und (b) zeigen ZnO Nanodrähte, die erfolgreich auf z-cut LiNbO₃ durch die nasschemische Wachstumsmethode aufgewachsen wurden. Eine zusätzliche Positionskontrolle der ZnO Nanodrähte ist nicht nötig, da Licht diskret nur in den Streifenwellenleitern geführt wird. Ein möglicher Versuchsaufbau zur Evaneszenzfeldspektroskopie ist in Abb. 4.5 dargestellt. Bemerkenswert ist die Möglichkeit einer direkten Faserkopplung des Systems im Bereich der Streifenwellenleiter ohne zusätzliche Optiken. Ein Problem bei der Synthese von ZnO-Nanodrähten auf LiNbO₃-Substraten stellt vor allem die Haftung zum Substrat dar. Diese ist sehr niedrig, so dass eine Stabilität des Sensors vorerst nicht gewährleistet kann. Ansätze zur Verbesserung der Haftung bleiben Inhalt zukünftiger Forschungsaktivitäten.

5 Methoden zur Lösung der Maxwell-Gleichungen im Frequenzraum

Photonische Kristalle sind periodische dielektrische Strukturen, deren Periodizität Bandlücken verursacht, die die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen beeinflussen. Durch Einstellen der Kristallparameter ist eine Veränderung dieser Bandlücke möglich. Diese Eigenschaften können für eine Vielzahl von Anwendungen ausgenutzt werden. Photonische Kristalle werden beispielsweise als Wellenleiter benutzt. In Form photonischer Fasern dienen sie zur effizienten Lichtführung ("Hohle Fasern") in Hohlräumen des Materials ohne vom Fasermaterial und dessen Transparenz abhängig zu sein. Einsatz finden sie außerdem als Sensor [87, 88], Spiegel, optische Schalter und andere Elemente der integrierten Optik [89]. Durch genaue Definition der Symmetrie oder Defekte eines photonischen Kristalls ist es möglich, Photonen auf gezielte Art und Weise zu führen, filtern, reflektieren usw..

Mathematische und rechnerbasierte Verfahren zur Beschreibung dieser periodischen optischer Systeme erlangen zunehmende Bedeutung. Die theoretische Charakterisierung von periodischen Systemen, die die Ausnutzung von neuen und interessanten optischen Phänomenen ermöglichen, ist heutzutage durch eine Vielzahl von Verfahren und Programmen möglich. Werden nichtlineare optische Effekte außer Acht gelassen, so können alle optischen Phänomene als eine Überlagerung einer bestimmten Menge von Moden festgelegter Frequenz beschrieben werden, die die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im System definieren. Die frei erhältliche Software "MIT Photonic Bands" (MPB) wurde von S. G. Johnson und J. D. Joannopoulo am "Massachusetts Institute of Technology" entwickelt und wird in Kapitel 6 zur Simulation der Lichtausbreitung in ZnO-Nanodrähten benutzt. Es ist eine vektorielle, dreidimensionale Methode zur Simulation der Eigenmoden von periodischen dielektrischen Systemen basierend auf der vorkonditionierten block-iterativen Lösung der Maxwell-Gleichungen in der Basis einer ebenen Welle [90]. Im folgenden Abschnitt wird auf Grundlage der Maxwellgleichungen das Lösungsverfahren zur Bestimmung der Eigenmoden eines periodischen Systems beschrieben. Die Wahl der Basis soll kurz erläutert werden. Für eine ausführliche Beschreibung des Lösungsverfahrens, das dem MPB-Programm zugrunde liegt, wird auf die Erläuterungen in Referenz [90] verwiesen. Abschließend wird die Methode der finiten Differenzen, die in Kapitel 6 zur Verifizierung der Ergebnisse des Programmes "MPB" herangezogen wird, knapp beschrieben.

5.1 Grundlagen - Die Maxwellgleichungen

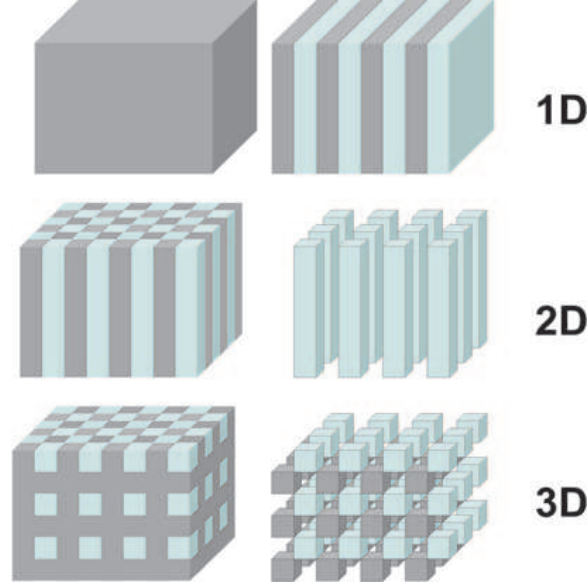


Abbildung 5.1: Photonische Kristalle (von oben nach unten): Homogenes Medium, 1D Photonischer Kristall, 2D Photonische Kristalle, 3D Photonische Kristalle.

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem beliebigen Medium kann durch die makroskopischen Maxwell-Gleichungen beschrieben werden:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (5.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (5.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (5.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (5.4)$$

Es sind \vec{E} das elektrische Feld und \vec{B} die magnetische Flussdichte im makroskopischen Festkörper, ρ die Ladungs- und \vec{J} die Stromdichte. Die magnetische Flussdichte \vec{B} und elektrische Verschiebung \vec{D} sind außerdem gegeben durch:

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_r(\vec{r})\mu_0\vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0\vec{H}(\vec{r}, t) \quad (5.5)$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_r(\vec{r}, \omega)\varepsilon_0\vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon_r(\vec{r})\varepsilon_0\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (5.6)$$

μ_0 und ε_0 sind die Permeabilität und Permittivität in Vakuum, μ_r und ε_r Konstanten des Materials. Nun soll die Annahme getroffen werden, dass es sich um ein lineares, isotropes

und homogenes Medium handelt, d.h. die Permittivität $\varepsilon_r(\vec{r}, \omega)$ ist ein Skalar, und real und frequenzunabhängig, wenn Absorption und Dispersion vernachlässigbar sind. Die Intensität der elektromagnetischen Welle sei so gering, dass keine nichtlinearen Effekte auftreten. Ferner seien $\rho = 0$ und $\vec{J} = 0$, d.h. es existieren weder freie Ladungsträger noch Ströme. Außerdem sei das Material nicht magnetisch, so dass die Permeabilität des Materials $\mu_r(\vec{r}) = 1$. Zur Verkürzung der Schreibweise sei $\varepsilon_r(\vec{r})\varepsilon_0 = \varepsilon$ und $\mu_0 = \mu$. Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Gleichungen lassen sich die Maxwell-Gleichungen durch das elektrische und magnetische Feld ausdrücken:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (5.7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) - \varepsilon \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (5.8)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \mu \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (5.9)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0. \quad (5.10)$$

Um die Zeitabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Felder auszudrücken, werden diese in eine Reihe aus ebenen propagierenden Wellen entwickelt, die eine periodische Zeitabhängigkeit, z.B. $e^{-i\omega t}$, besitzen. Die Gleichungen der harmonischen Wellen mit harmonischer Zeitabhängigkeit lauten:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (5.11)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (5.12)$$

Die auf diese Weise vereinfachten Maxwell-Gleichungen lauten:

$$\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{E}(\vec{r})) = 0 \quad (5.13)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (5.14)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) + i\omega\varepsilon\vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (5.15)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) - i\omega\mu\vec{H}(\vec{r}) = 0. \quad (5.16)$$

Die Permittivität oder dielektrische Leitfähigkeit ε ist hierbei zwingend ortsabhängig, da photonische Kristalle aus unterschiedlichen Materialien mit räumlich definierter Struktur zusammengesetzt sind. Dies können beispielsweise Nanostrukturen aus ZnO sein, die mit umgebender Luft eine Art photonischen Kristalls bilden.

Die Gleichungen 5.15 und 5.16 führen zu einem von \vec{E} unabhängigen Ausdruck für das magnetische Feld in Form der Helmholtz-Gleichung:

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\varepsilon} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (5.17)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit in Vakuum $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$. Die Lösung dieses hermiteschen Eigenwertproblems ist ein kontinuierliches Spektrum von Eigenfrequenzen ω , welche real und positiv sind [90]. Desweiteren unterliegen sie keinem Längenmaßstab, da eine Längenänderung um einen konstanten Faktor in dem kontinuierlichen Medium eine umgekehrt proportionale Skalierung der Eigenfrequenzen um denselben Faktor mit sich führt. Die Größen des periodischen Systems, Ort und Zeit, werden deshalb in Abhängigkeit einer Längeneinheit a ausgedrückt, die beispielsweise der Periodizität des Systems entspricht. Alle Längenangaben werden in Vielfachen von a formuliert, die Frequenzen ω in $2\pi c/a$ bzw. a/λ .

Die Abhängigkeit der Felder von der Zeit wurde bereits durch die Annahme harmonischer Wellen diskutiert. Um die Eigenfunktionen oder Eigenmoden der Eigenwertgleichung 5.17 zu bestimmen, kann bei periodischer dielektrischer Funktion $\varepsilon(\vec{r})$ des periodischen Eigenwertproblems das Floquet-Bloch-Theorem angewandt werden. Dies führt zu Eigenmoden der Form:

$$\vec{H}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t} \cdot H_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.18)$$

Die Feldfunktion eines Zustandes \vec{k} ist eine ebene Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, die mit einer für den Zustand charakteristischen periodischen Funktion $H_{\vec{k}}(\vec{r})$ moduliert ist. Die Funktion $H_{\vec{k}}(\vec{r})$ muss der Bedingung der Translationsinvarianz genügen, d.h. gitterperiodisch sein. Ein Einsetzen der Gleichung 5.18 in 5.17 führt zur Gleichung:

$$(\vec{\nabla} + i\vec{k}) \times \left(\frac{1}{\varepsilon} (\vec{\nabla} + i\vec{k}) \times H_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 H_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.19)$$

Dieser Ausdruck ist innerhalb einer einzelnen primitiven Zelle des dielektrischen Gitters definiert und unterliegt periodischen Bedingungen. Sie wird für einen ausgedehnten Kristall durch den Ansatz periodischer Randbedingungen numerisch gelöst.

Im Fall eines zweidimensionalen periodischen Kristalls, wie er im nächsten Kapitel aus einer periodischen Anordnung von ZnO-Nanodrähten bestehen soll, kann eine weitere Vereinfachung durchgeführt werden. Die Abhängigkeit von \vec{r} in alle drei Raumrichtungen wird auf zwei reduziert, wenn die dielektrische Struktur in x- und y-Richtung periodisch und in z-Richtung, die der Wachstumsrichtung und optischen Achse der ZnO-Nanostrukturen entspricht, homogen ist. Eine Homogenität in z-Richtung unterliegt der Annahme, dass es sich um einen in dieser Richtung unendlich ausgedehnten Kristall handelt.

Der Wellenvektor \vec{k} dient als "Quantenzahl" bzw. zur Nummerierung der Zustände. Für seinen Betrag gilt:

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}. \quad (5.20)$$

Er zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Frequenz ω . Dabei ist n der Brechungsindex

des Materials und kann durch die Permeabilität bestimmt werden:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}. \quad (5.21)$$

In homogenen Medien beschreibt der Brechungsindex n die Erhöhung der Wellenzahl in einem Medium im Vergleich zur Wellenzahl in Vakuum. Der effektive Brechungsindex ist ein Analogon in photonischen Kristallen. Der effektive Brechungsindex n_{eff} gibt die Erhöhung der Wellenzahl im Vakuum an und kann durch die Ausbreitungskonstante β bestimmt werden:

$$\beta = n_{eff} \cdot k_0. \quad (5.22)$$

In dieser Beziehung ist k_0 die Wellenzahl im Vakuum. Ist die Dielektrizitätskonstante nur von zwei Raumrichtungen (x, y) abhängig und konstant in z -Richtung, so ist eine sich in z -Richtung ausbreitende Mode des Wellenleiters die Lösung einer Wellengleichung für das magnetische Feld [91]:

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}_{pq}(x, y)e^{-i\beta_{pq}z}. \quad (5.23)$$

Die Indizes p und q sind wegen der zweidimensionalen Abhängigkeit von $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(x, y)$ die Indizes einer bestimmten Mode. β_{pq} ist die Ausbreitungskonstante der entsprechenden Mode.

5.2 Kristallstruktur photonischer Kristalle und Wahl der Basisvektoren

Die Definition einer Einheitszelle, in der sich die zu untersuchende dielektrische Struktur befindet, ist zwingend notwendig für die weitere Simulation photonischer Kristalle. Die Einheitszelle muss die Bedingung der Translationssymmetrie erfüllen, d.h. es muss durch Festlegen von Einheitsvektoren eine invariante Translation durch jede lineare Superposition dieser Vektoren möglich sein. Die Wahl dieser Vektoren ist nicht eindeutig, wie Abb. 5.2 zeigt.

Es ist möglich eine Basis mit kleinstem gemeinsamen Vielfachen aus primitiven Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 zu finden. Ein beliebiger Gitterpunkt kann als Ursprung eines Koordinatensystems definiert werden, so dass ein Gittervektor vom Ursprung zum nächsten Gitterpunkt gegeben ist durch:

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (5.24)$$

mit $\{l_1, l_2, l_3\} \in \mathbb{Z}^3$. Die dielektrische Permittivität ist eine teilweise konstante Funktion, deren räumlich Periodizität durch ein räumlich periodische Modul \vec{R}_l ausgedrückt wird:

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon\left(\vec{r} + \vec{R}_l\right). \quad (5.25)$$

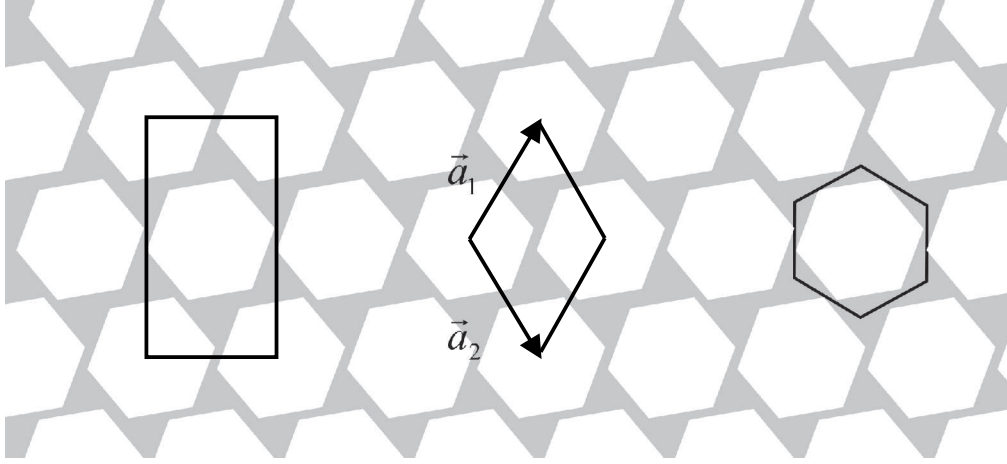


Abbildung 5.2: Mögliche Einheitszellen: (a) rechteckige Einheitszelle mit zwei dielektrischen Strukturen, (b) Rhombus von Einheitsvektoren aufgespannt, (c) primitive Wigner-Seitz-Zelle (von links nach rechts).

Die dielektrischen Strukturen einer konstruierten Zelle ähneln der Anordnung von "Atomen" innerhalb einer Einheitszelle. Die Einheitszelle muss hinsichtlich Dimension, dielektrischer Konstante, Form und Position beschrieben werden. Entsprechend der Wahl der Einheitszelle, deren Varianten für ein zweidimensionales trianguläres Gitter hexagonaler dielektrischer Strukturen in Abbildung 5.2 gezeigt sind, können Gittervektoren vollständig oder unvollständig sein. Die primitive Zelle (Abb. 5.2(c)) und die rhomboedrische Zelle (b) enthalten ein einzelnes "Atom", unterscheiden sich jedoch darin, dass in (c) die komplette Struktur in ihrer Symmetrie enthalten ist, während sie in (b) aufgeteilt erscheint. Die rechteckige Einheitszelle dagegen enthält insgesamt zwei Atome und kann für Simulationen benötigt werden, die auf diskreten rechteckigen Gittern basieren.

Die Wigner-Seitz-Zelle eine spezielle primitive Einheitszelle, die eng verbunden ist mit dem Konzept der Ersten Brillouin Zone. Die Konstruktion der Wigner-Seitz-Zelle erfolgt wie die der Ersten Brillouin Zone. Üblicherweise enthält die Wigner-Seitz-Zelle ein "Atom", dessen Gitterplatz im Zentrum liegt.

Zur Untersuchung periodischer Strukturen wird im Allgemeinen eine Transformation der Basisvektoren der Einheitszelle bzw. Gittervektoren in den reziproken Raum durchgeführt. Die durch diese reziproken Gittervektoren aufgespannte Elementarzelle entspricht der Brillouin-Zone. Die Bestimmung des reziproken Gitters durch die Basisvektoren der primitiven Einheitszelle erfolgt auf folgende Weise:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (5.26)$$

Die reziproken Gittervektoren \vec{G}_m lassen sich als Linearkombination ausdrücken:

$$\vec{G}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (5.27)$$

mit $\{m_1, m_2, m_3\} \in \mathbb{Z}^3$. Die erste Brillouin-Zone ist definiert als kleinstes Volumen im reziproken Raum, das alle Zustände elektromagnetischer Felder unendliche ausgedehnter, photonischer Kristalle enthält.

Ein Wellenvektor \vec{k} im reziproken Raum ist eine Überlagerung von primitiven reziproken Vektoren:

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \quad (5.28)$$

mit $|k_i| \leq 0,5$. Zu jedem Wellenvektor \vec{k} existiert ein Eigenvektor des elektromagnetischen Feldes.

Die gitterperiodische Funktion $H_k(\vec{r})$ und die dielektrische Permittivität $\varepsilon(\vec{r})$ lassen sich nach Transformation in den reziproken Raum durch folgende Entwicklung ausdrücken:

$$H_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} H_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (5.29)$$

$$\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} = \sum_{\vec{G}} \zeta_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}. \quad (5.30)$$

Es ist \vec{G} ein reziproker Gittervektor, $H_{\vec{G}}$ und $\zeta_{\vec{G}}$ sind die Fourierkoeffizienten der Funktionen. Die Anzahl der Fourier-Reihen ist typischerweise eine endliche Zahl, deren Höhe sich nach dem periodischen Verlauf von $\varepsilon(\vec{r})$ richtet. Ein Einsetzen von (5.29) und (5.30) in (5.17) und ein Koeffizientenvergleich führen zu einem Gleichungssystem aus N-Gleichungen und N-Eigenwerten $\omega_{\vec{k}}$, die jeweils vom Wellenvektor \vec{k} abhängen. Die Lösungen können in einem Banddiagramm dargestellt werden und bilden die Bandstruktur des photonischen Kristalls.

Wie bereits erwähnt wurde, enthält lediglich die primitive Wigner-Seitz-Zelle eine Struktur unter Beibehaltung des hexagonalen Erscheinungsbildes der dielektrischen Struktur. Eine Superzelle ist dagegen eine große Einheitszelle, deren Modell speziell für nicht-periodische oder lokalisierte Systeme eingesetzt wird. Das Simulieren von Defekten, Clustern oder Quantenpunkten basiert auf einer Abweichung der unendlich ausgedehnten Symmetrie des photonischen Kristalls, die durch die Einführung solcher Superzellen realisiert werden kann. Auch für die Simulation von einzelnen Nanostrukturen oder der Untersuchung von Wechselwirkungen eines Ensembles aus Drähten in Abhängigkeit vom Abstand zueinander ist eine Definition der Superzelle sinnvoll. Die dielektrische Struktur befindet sich innerhalb einer Zelle, deren Größe definiert wird. Zur Simulation einzelner Strukturen muss die Zelle groß genug sein, damit die elektronischen Wellenfunktionen an den Grenzen der Superzelle verschwinden. Dadurch wird auch die Interaktion der periodisch angeordneten

Zellen minimiert wird. Die Anordnung der Superzellen im Raum ist analog zur primitiven Einheitszelle periodisch, so dass der Ansatz der ebenen Wellen auf dieses periodische System übertragen werden kann.

5.3 MIT Photonic Bands

”MIT Photonic Bands” (MPB) ist ein frei erhältliches Softwarepaket, das die Simulation periodischer dielektrischer Strukturen durchführt. Die Lösung der Eigenwertgleichung basiert auf der Minimierung des Rayleigh-Quotienten [90]:

$$\lambda_0 = \min \frac{y_0^\dagger A y_0}{y_0^\dagger B y_0}. \quad (5.31)$$

y_0 ist der Eigenvektor zum kleinsten Eigenwert λ_0 , y_0^\dagger der hermitesche Eigenvektor, A und B die hermiteschen Matrizen der Eigenvektoren. Ein Eigenpaar (= Eigenwert und Eigenvektor) wird bestimmt, indem der Rayleigh-Quotient beispielsweise durch das Verfahren der konjugierten Gradienten minimiert wird. Ein vollständiger Satz Eigenwerte wird durch mehrmaliges iteratives Ausführen der Minimierung, der sogenannten Deflation, bestimmt. In MPB ist eine Erweiterung dieses Prozesses integriert. Ein ”Block”-Algorithmus löst das Verfahren für die einzelnen Eigenvektoren nicht nacheinander sondern gleichzeitig. Eine ausführliche Beschreibung des Programms ist in Referenz [90] zu finden.

5.4 Methode der finiten Differenzen

Die Methode der finiten Differenzen ist ein numerisches Verfahren, zur Lösung der Helmholtzgleichung (5.17). Das zu lösende Gleichungssystem wird in einem definierten Rechenfenster numerisch integriert. Das Verfahren wird ausführlich in [86] beschrieben. Der Querschnitt der dielektrischen Struktur wird in ein Netz aus rechteckigen, gleichartigen Maschen unterteilt, deren Gesamtzahl n sich aus der Anzahl der Maschen in x- und y-Richtung (n_x , n_y) ergibt. Ableitungen zwischen benachbarten Maschen werden durch Differenzenquotienten ersetzt. Jeder Masche des Rechenfensters ist eine Gleichung der Feldkomponente zugeordnet. Jede Masche entspricht außerdem einem vorgegebenem Brechungsindexprofil. Die zu bestimmenden Eigenwerte der Helmholtzmatrix aus $N \times N$ Einträgen werden durch das Programm MATLAB gelöst und führen über die Helmholtzgleichung zu der Feldverteilung eines Wellenleiters.

6 Simulation der Wellenleitung von ZnO-Nanodrähten

Die wellenleitenden Eigenschaften von Nanostrukturen wurden für Silizium-, Silica- und ZnO-Nanodrähte in einer Reihe von Veröffentlichungen vorgestellt [80, 81, 42]. Eine detaillierte Untersuchung hinsichtlich der für evaneszente Wechselwirkung markanten Größen der Eindringtiefe und Höhe des evaneszenten Feldes gibt es bisher nicht. Auch der Einfluss von Kopplungsmechanismen im geordneten Ensemble aus Nanodrähten ist ungeklärt.

Die nachfolgenden Simulationen wurden bei absorbierenden Wellenlängen von Sauerstoff (O_2), Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO) durchgeführt und weisen die wichtigsten wellenleitenden Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten nach, um die Grundlage für weiterführende praktische Untersuchungen zu bilden. Die Ergebnisse werden mit den in der Literatur häufig simulierten evaneszenten Eigenschaften von Silizium-Nanodrähten verglichen.

Zur Simulation der Nanostrukturen dient die frei erhältliche Simulationssoftware MIT Photonic Bands[®] (MPB). Dieses Programm wurde für die Analyse periodischer dielektrischer Strukturen (Photonische Kristalle) entwickelt. Eine Art des photonischen Kristalls liegt bei der periodischen Anordnung von Nanodrähten im Ensemble vor, für die Kalkulation von einzelnen Drähten muss das Simulationsverfahren jedoch modifiziert werden. Die Ausdehnung der zweidimensionalen "Superzelle" innerhalb derer die hexagonale dielektrische Struktur von ZnO definiert ist, wird so groß gewählt, dass kein Einfluss benachbarter Nanodrähte der periodischen Anordnung auftritt. Die elektromagnetischen Felder und Felddichten am Rand der Superzelle konvergieren in diesem Fall gegen Null.

Zur Verifizierung der mit MPB erhaltenen Resultate wird eine Referenzmethode zur Simulation hinzugezogen. Die Methode der finiten Differenzen ("Finite Difference Method", FDM) basiert auf der Lösung der Eigenwertgleichung durch Differenzenquotienten zwischen benachbarten Gittermaschen der zu simulierenden Ebene (siehe Kapitel 5.4). Die Lösung dieser Simulationsverfahren sind effektive Brechungsindizes mit zugehöriger Feldverteilung. Im Folgenden wird ein effektiver Brechungsindex Δn definiert, der die Differenz aus dem eigentlichen effektiven Brechungsindex n_{eff} und dem Brechungsindex $n_{air} = 1$ von Luft ist und einen Wert zwischen 0 und 1 annimmt.

Zur Simulation der ZnO-Nanodrähte wird die hexagonale dielektrische Struktur aus ZnO in x-y-Richtung erstellt und eine unendliche Ausdehnung in z-Richtung angenommen. Diese z-Richtung entspricht der Ausbreitungsrichtung des Lichtes und stimmt mit der bevorzugten Wachstumsrichtung und kristallographischen c-Achse des Kristalls übereinstimmen

(Abb.6.1(a)). Die Durchmesserangaben beziehen sich auf den äußeren Durchmesser des Hexagons. Der wellenlängenabhängige Brechungsindex von ZnO kann mit Hilfe der Sellmeier-Gleichung bestimmt werden [92]:

$$n(\lambda)^2 = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \quad (6.1)$$

mit $A = 2,84$, $B = 0,84$ und $C = 0,101 \mu\text{m}^2$ für $\vec{E} \perp c$. Das umgebende Medium ist Luft mit einem Brechungsindex $n_{\text{Luft}} = 1$.

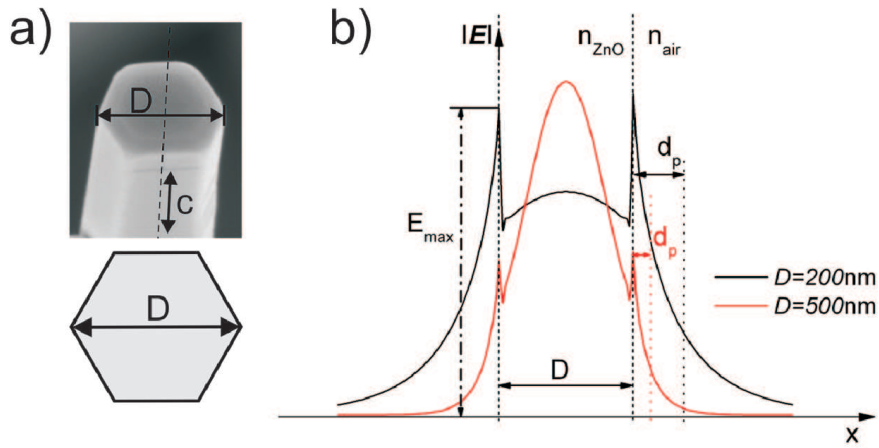


Abbildung 6.1: (a) REM-Aufnahme der hexagonalen Endfläche eines ZnO-Nanodrahtes (oben) mit indiziertem Durchmesser und kristalliner c -Achse. (b) Betrag der elektrischen Feldverteilung eines Nanodrahtes mit $D = 400 \text{ nm}$ (rot) und $D = 1000 \text{ nm}$ (schwarz) bei $\lambda_1 = 761 \text{ nm}$.

Die relevanten Parameter zur Beschreibung des evaneszenten Feldes sind der maximale Betrag E_{max} des evaneszenten Feldes, der an der Grenzfläche zwischen ZnO-Nanodraht und Luft sein Maximum annimmt, und die Eindringtiefe d_p außerhalb des Nanodrahtes. Diese gibt die Distanz zur Draht-Luft-Grenzfläche an, bei der E_{max} auf den Wert $1/e$ abgefallen ist. Beide Größen, d_p und E_{max} , sind für zwei unterschiedliche Durchmesser eines Drahtes in den Schnitten durch die Feldverteilungen in Abb. 6.1(b) gekennzeichnet. Der Sprung in der Feldverteilung an der Grenzfläche wird durch deren senkrechte Komponente bzw. den Sprung in der Dielektrizitätskonstante von ZnO zu Luft verursacht. Die tangentielle Komponente des Feldes ist konstant.

Die Simulationen wurden repräsentativ für drei Wellenlängen durchgeführt, die den Absorptionslinien von Sauerstoff (O_2), Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO) entsprechen. Abbildung 6.2 zeigt die Spektren der Hitran-Datenbank im NIR, die mit den Wellenlängen kommerziell erhältlicher Laserquellen anregbar sind. Die zu untersuchenden

Wellenlängen sind $\lambda_1 = 761$ nm für O₂, $\lambda_2 = 1570$ nm für CO₂ und $\lambda_3 = 2330$ nm für CO.

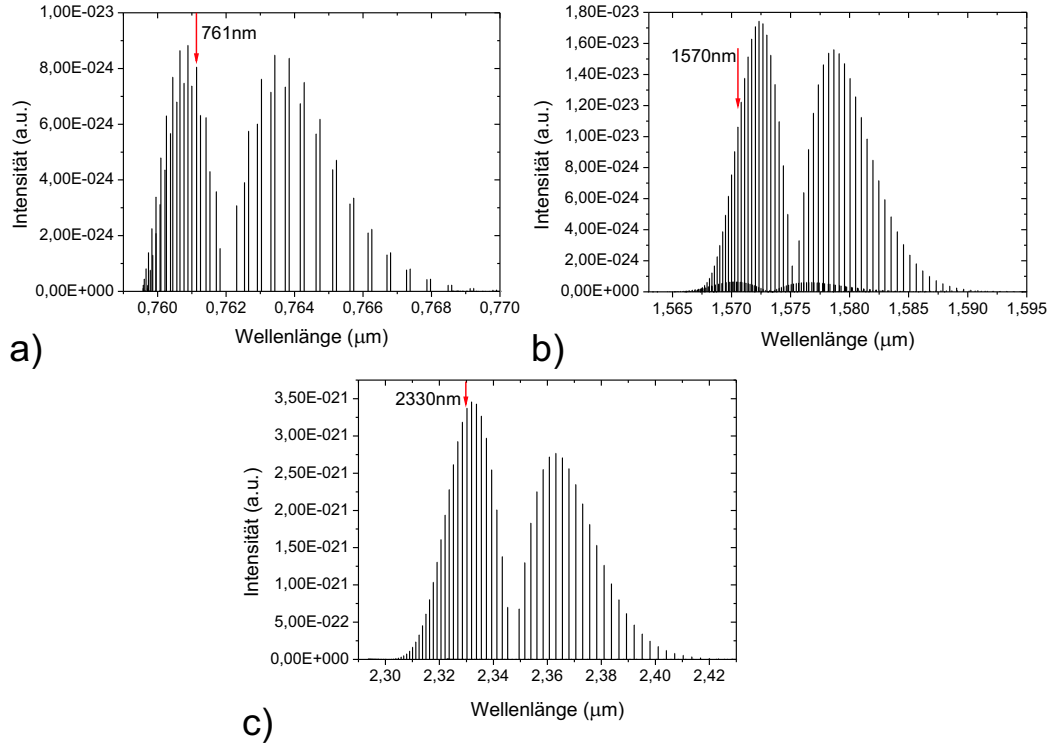


Abbildung 6.2: Absorptionslinien von (a) Sauerstoff, (b) Kohlendioxid und (c) Kohlenmonoxid aus der HITRAN-Datenbank mit Indizierung der Wellenlänge der vorhandenen Laserquelle.

6.1 Simulation einzelner Nanodrähte

Die Wellenleitermoden eines ZnO-Nanodrahtes mit einem Durchmesser von $D = 1000$ nm bei einer sich in z-Richtung propagierenden Welle mit Wellenlänge $\lambda_1 = 761$ nm sind in Abb. 6.3 dargestellt. Der Draht mit dem angegebenen Durchmesser gehört streng betrachtet nicht zur Gruppe der Nanodrähte, präsentiert jedoch sehr anschaulich die Feldverteilungen einer Vielzahl geführter Moden in dem Wellenleiter. Moden mit gleichem Index sind entartet, d.h. es existieren zu einem effektiven Brechungsindex n_{eff} bzw. zu einem Eigenwert mehrere Moden, die nicht der hexagonalen Symmetrie folgen. Eine Linearkombination der entarteten Moden eines Eigenwertes führt zurück zu einer hexagonal symmetrischen Verteilung von $|\vec{E}|$.

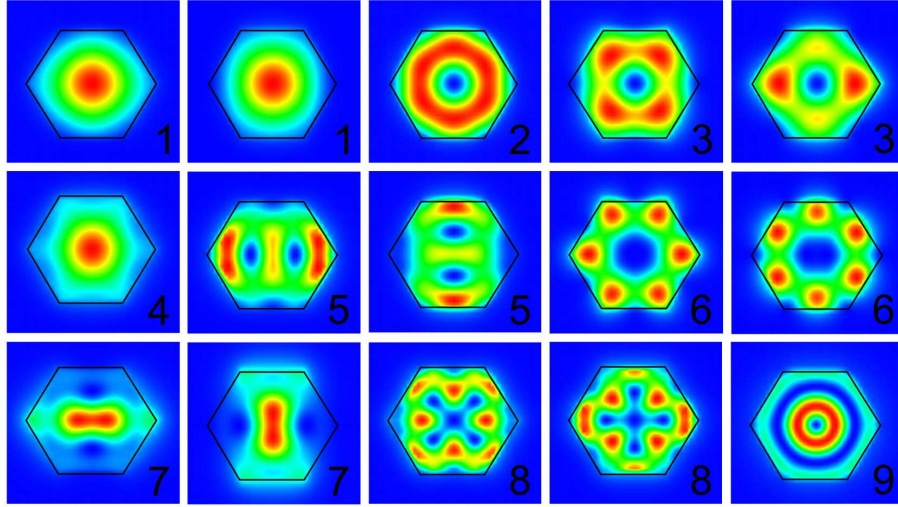


Abbildung 6.3: Modenverteilung eines ZnO-Nanodrahtes mit $D = 1000$ nm, bei einer Wellenlänge von $\lambda_1 = 761$ nm; gleiche Indizes kennzeichnen entartete Moden.

Die Anzahl geführter Moden kann durch die Gleichung [93]:

$$N(r) = \frac{1}{2} r^2 k_0^2 (n_2^2 - n_1^2) \quad (6.2)$$

bestimmt werden. Es ist r ist der Radius eines Nanodrahtes, n_2 der Brechungsindex des Materials des Drahtes und n_1 der Brechungsindex des den Nanodraht umgebenden Mediums. Der Betrag des Wellenvektors ist $k_0 = 2\pi/\lambda$. Gleichung 6.2 dient der Kalkulation der Modenzahl einer zylindrischen Stufenindex-Faser. Für die Kalkulationen wurde der Außenradius eines hexagonalen Nanodrahtes verwendet. Zum Vergleich mit einem zylindrischen Draht ist der Mittelwert aus innerem und äußerem Radius der hexagonalen Grundfläche sinnvoll, welcher ca. 5 % gegenüber dem Außenradius abweicht. Ein ZnO-Draht mit einem Durchmesser von $D = 1000$ nm führt bei einer Ausgangswellenlänge von $\lambda_1 = 761$ nm nach Gleichung 6.2 zu einer Modenanzahl von $N \approx 24$. In Abb. 6.3 sind die ersten 15 Moden dargestellt.

Die Verteilung des Feldes um einen Nanodraht wird durch die 3-D-Darstellungen in Abb. 6.4 und Abb. 6.5 verdeutlicht. Bei kleinem Durchmesser wird ein großer Teil des Lichtes außerhalb des Drahtes als evaneszentes Feld geführt, während im Inneren ein kleiner Teil des Lichtes geführt wird. Dieses Verhältnis ändert sich für größere Durchmesser. Der Anteil des evaneszenten Feldes sinkt, das Feld wird innen stärker geführt. Daraus ergibt sich die Fragestellung, welcher Durchmesser zur effektiven Nutzung des evaneszenten Feldes geeignet sind. Aufschluss darüber gibt eine Dispersionsrelation, welche die Abhängigkeit des effektiven Brechungsindex Δn vom Durchmesser eines Drahtes angibt.

Die Dispersionsrelation für λ_1 in Abb. 6.6 zeigt, dass für sehr kleine Durchmesser die

Ausbreitung nur einer Mode bzw. deren Entartungen möglich ist. Ab einem Durchmesser von $D_{2MPB} = 390$ nm (MPB) bzw. $D_{2FDM} = 360$ nm (FDM) tritt bereits die nächste Mode auf. Der Unterschied der Werte der beiden Simulationsverfahren ist begründet in der grundlegend unterschiedlichen Lösungsprozedur der Verfahren, u.a. der Einführung des diskreten Gitters der FDM.

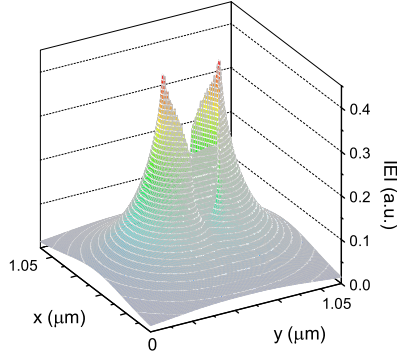


Abbildung 6.4: Anschauliche 3D Darstellung des elektrischen Feldes eines Drahtes mit $D = 300$ nm bei $\lambda_1 = 761$ nm.

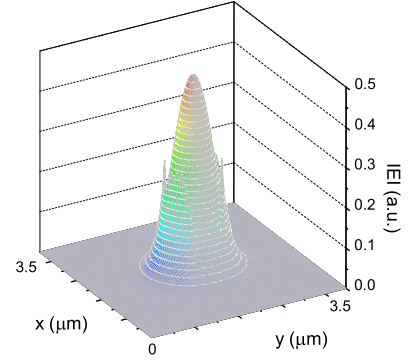


Abbildung 6.5: Anschauliche 3D Darstellung des elektrischen Feldes eines Drahtes mit $D = 1000$ nm bei $\lambda_1 = 761$ nm.

Für einige Anwendungen, beispielsweise zur optischen Detektion von chemischen oder biologischen Substanzen, ist eine kohärente Detektion notwendig, um eine hohe Sensitivität zu gewährleisten. Deshalb ist die Bestimmung des Durchmessers eines Nanodrahtes für die Single-Mode-Bedingung, d.h. der Ausbreitungsfähigkeit einer einzelnen Mode (Grundmode), notwendig. Zudem führen Drähte mit diesen im Vergleich zur Wellenlänge kleinen Durchmessern einen wesentlich höheren Teil des Lichtes zugunsten einer Wechselwirkung außerhalb als evaneszente Welle. Die Single-Mode-Bedingung für einen Wellenleiter mit zylinderförmigen Querschnitt lautet [9]:

$$V = 2\pi \frac{r}{\lambda_0} (n_2^2 - n_1^2)^{\frac{1}{2}} \approx 2,405. \quad (6.3)$$

Die Größe V wird als Strukturkonstante bezeichnet. Sie beschreibt die Wellenlängen- bzw. Frequenzabhängigkeit für ein vorgegebenes stufenförmige Brechzahlprofil. Je größer der Wert von V ist, desto mehr Moden des Wellenleiters sind ausbreitungsfähig. Symmetrische Wellenleiter führen immer mindestens eine Mode, auch wenn $V = 0$. Der Cut-Off-Durchmesser für die Single-Mode-Bedingung kann mit Gleichung 6.3 bestimmt werden und beträgt für einen ZnO-Nanodraht und bei einer Wellenlänge von 761 nm $D \approx 345$ nm. Unter Berücksichtigung der Wahl des Radius des hexagonalen Drahtes, dem in der Simulation der Außenradius um die hexagonale Grundfläche entspricht, und der Abweichung von der

zylindrischen Form stimmen die Ergebnisse $D_{2MPB} = 390$ nm und $D_{2FDM} = 360$ nm sehr gut mit den theoretischen Werten überein.

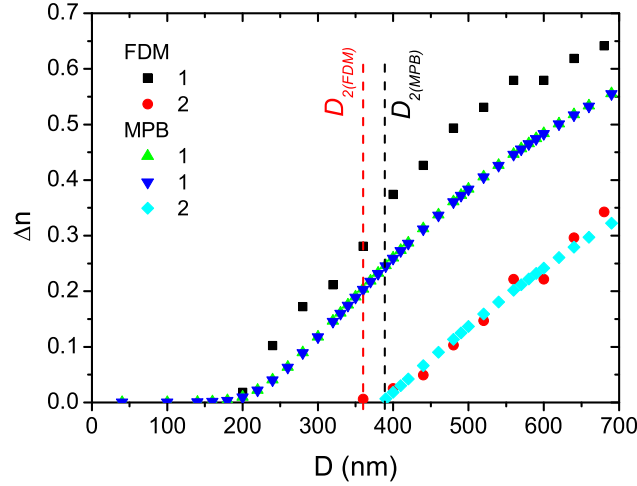


Abbildung 6.6: Dispersionsrelation von ZnO-Nanodrähten bei $\lambda_1 = 761$ nm.

Zur ausführlichen Charakterisierung der Wellenleitereigenschaften eines einzelnen ZnO-Nanodrahtes wird im nächsten Schritt die maximale Feldamplitude des evaneszenten Feldes E_{max} an der Luft-ZnO-Grenzfläche analysiert. Dazu wird ein horizontaler Schnitt durch das simulierte elektrische Feld $|\vec{E}|$ gelegt, der einem Schnitt durch zwei Eckpunkte des Hexagons entspricht. Der Wert E_{max} ist für die fundamentale Mode jeweils an beiden Eckpunkten lokalisiert (Inset in Abb. 6.8). Der Mittelwert der Feldamplitude beider Eckpunkte ist in Abhängigkeit vom Durchmesser in Abb. 6.7 für λ_1 grafisch dargestellt. Die Ergebnisse beider Simulationsverfahren wurden für eine direkte qualitative Auswertung normiert. Der Verlauf von E_{max} weist einen Anstieg mit kleiner werdendem Durchmesser bis zu einem maximalen Wert auf, der sich bei $D_{MPB} = 336$ nm (MPB) bzw. $D_{FDM} = 322$ nm (FDM) befindet. Es folgt ein abrupter Abfall der Werte für weiter abnehmenden Durchmesser.

Zur Bestimmung der Eindringtiefe d_p wird der Verlauf des elektrischen Feldes außerhalb des ZnO-Nanodrahtes gefittet und der Abstand von der ZnO-Luft-Grenzfläche zur Position mit auf $1/e$ abgefallenen Wert von $|\vec{E}|$ bestimmt. Abb. 6.6 zeigt den Verlauf der dadurch erhaltenen Eindringtiefen d_p in Abhängigkeit des Durchmessers. Im Gegensatz zum Verlauf von E_{max} zeigt sich ein exponentieller Anstieg der Eindringtiefe mit abnehmendem Durchmesser des ZnO-Nanodrahtes, so dass Eindringtiefen eines Vielfachen des

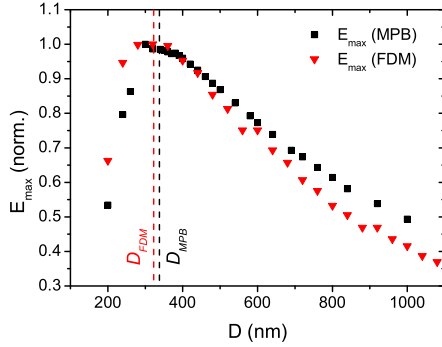


Abbildung 6.7: Maximaler Wert des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit vom Durchmesser D bei $\lambda_1 = 761$ nm.

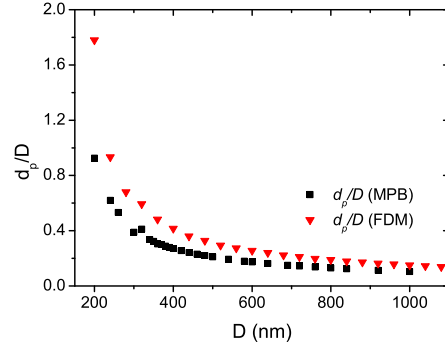


Abbildung 6.8: Werte der Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit des Durchmessers D bei $\lambda_1 = 761$ nm.

Durchmessers auftreten. Die Abweichungen in den Werten der MPB und FDM Simulationen liegen vor allem in der Fit-Prozedur begründet. Bei Betrachtung von Abb. 6.9 wird die Ursache für den Verlauf von E_{max} und d_p deutlich. Die Feldverteilung der Durchmesser $D = 100$ nm, $D = 300$ nm, welcher etwa dem Durchmesser D_{MPB} entspricht, und $D_{2MPB} = 380$ nm sind in einer Draufsicht abgebildet. Für sehr kleine Durchmesser breitet sich das evaneszente Feld außerhalb des hexagonalen Drahtes über die gesamte simulierte Zelle aus. Für den Durchmesser $D=100$ nm existiert eine geführte Mode mit sehr kleinem effektiven Brechungsindex, d.h. sie ist schwach geführt und breitet sich räumlich weit aus. Für Durchmesser $D \rightarrow 0$ nähert sich das Erscheinungsbild dem Feld einer ebenen Welle an. In diesem Zusammenhang wird klar, dass sich die Eindringtiefe schnell erhöht, wenn dieser Grenzbereich des Übergangs zur ebenen Welle erreicht wird. Dieser Übergang ist ebenfalls die Ursache des raschen Abfalls von E_{max} bei kleinen Durchmessern nach Erreichen eines Maximums. Die vertikalen Schnitte durch die Feldverteilungen unterschiedlich dicker Nanodrähte in Abb. 6.1 (b) zeigt bereits beim Durchmesser $D = 400$ nm eine Erhöhung des elektrischen Feldes zu den Rändern der simulierten Superzelle. Das Feld konvergiert bei beliebig großer Wahl der zu simulierenden Zelle nicht mehr gegen Null, sondern einen parallel zur Nullachse verschobenen Wert. Da der Wert E_{max} aber als Differenz dieser Verschiebung zum maximalen Wert an der Luft-ZnO-Grenzfläche bestimmt wird, nimmt E_{max} mit sehr kleinen Durchmessern ab.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Absorptionswellenlänge von Sauerstoff bei $\lambda_1 = 761$ nm. Die Ergebnisse der Absorptionswellenlängen von Kohlendioxid (CO_2) $\lambda_2 = 1570$ nm und $\lambda_3 = 2330$ nm für Kohlenmonoxid werden im Folgenden vorgestellt.

Die Dispersionrelation für λ_2 in Abb. 6.10 ist aufgrund der höheren Wellenlänge gegenüber

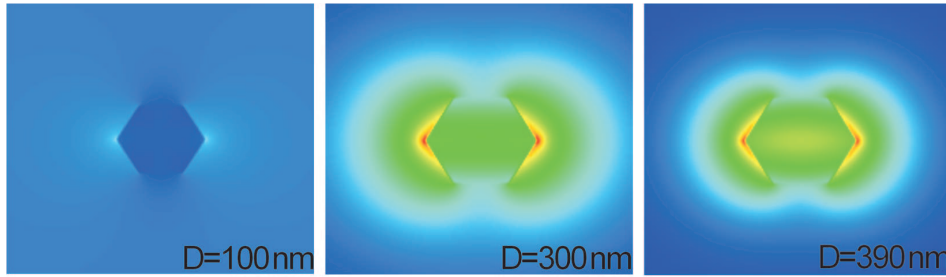


Abbildung 6.9: Entwicklung des elektrisches Feldes eines ZnO-Nanodrahtes für $D = 100\text{ nm}$, $D = 300\text{ nm}$ und $D = 380\text{ nm}$.

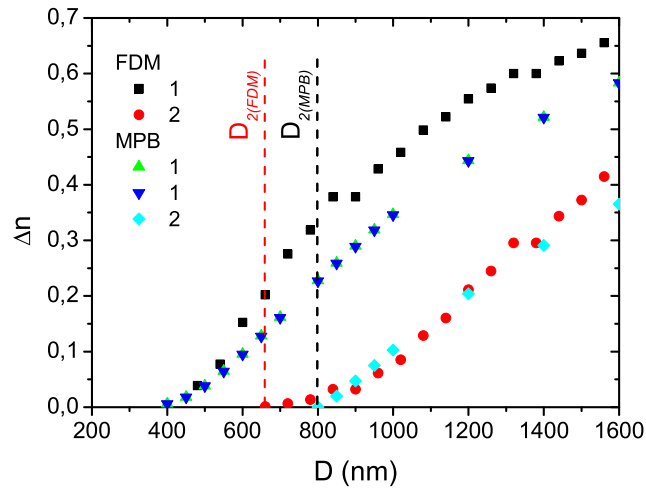


Abbildung 6.10: Dispersionsrelation von ZnO-Nanodrähten bei einer Wellenlänge von $\lambda_2 = 1570\text{ nm}$.

Abb. 6.6 für λ_1 zu größeren Durchmessern verschoben. So setzt die zweite geführte Mode erst ab einem Durchmesser von $D_{2MPB} = 800$ nm (MPB) bzw. $D_{2MPB} = 660$ nm (FDM) ein. Der theoretisch bestimmte Wert für den Cut-Off-Durchmesser des Single-Mode-Betriebes ist $D = 728,75$ nm. Je nach Anwendung findet ein gewünschter Single-Mode-Betrieb des ZnO-Wellenleiters unterhalb dieses Durchmessers statt. Auch der charakteristische Durchmesser maximalen evaneszenten Feldes E_{max} verschiebt zu $D_{MPB} = 661$ nm (MPB) bzw. $D_{FDM} = 694$ nm (FDM) (Abb. 6.11). Der Verlauf der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes verläuft analog zu λ_1 mit einer linearen Verschiebung zu höheren Durchmessern für λ_2 (Abb. 6.12).

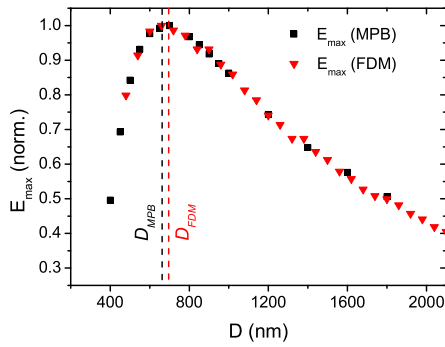


Abbildung 6.11: Maximaler Wert des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit vom Durchmesser D bei $\lambda_2 = 1570$ nm.

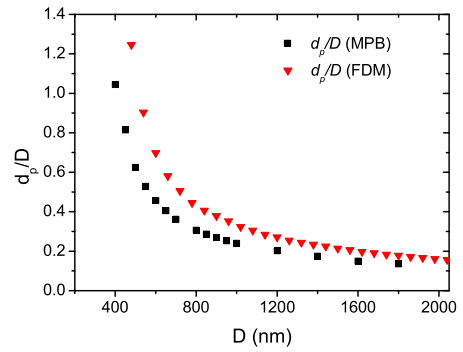


Abbildung 6.12: Werte der Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit des Durchmessers D bei $\lambda_2 = 1570$ nm.

Bei der Wellenlänge λ_3 erscheint die zweite Mode (Abb. 6.13) für $D_{2MPB} = 1200$ nm (MPB) bzw. $D_{2FDM} = 1020$ nm (FDM). Die Lösung der Gleichung 6.3 führt zu einem Cut-Off-Durchmesser von $D = 728,75$ nm. Der charakteristische Durchmesser bei E_{max} beträgt $D_{MPB} = 1008$ nm (MPB) bzw. $D_{FDM} = 1033$ nm (FDM), (Abb. 6.14). Der Verlauf der Eindringtiefe d_p (Abb. 6.15) ist wiederum zu höheren Durchmessern verschoben.

Die beschriebenen linearen Zusammenhänge zwischen den Wellenlängen und charakteristischen Durchmessern sind für die angegebenen und zusätzliche Wellenlängen in Abb. 6.16 in einer Grafik zusammengefasst.

6.2 Simulation von Nanodraht-Arrays

Die Simulation von Nanodraht-Arrays erweist sich durch die Benutzung des MPB-Simulationsverfahrens als simpel und schnell, da die periodischen Randbedingungen den

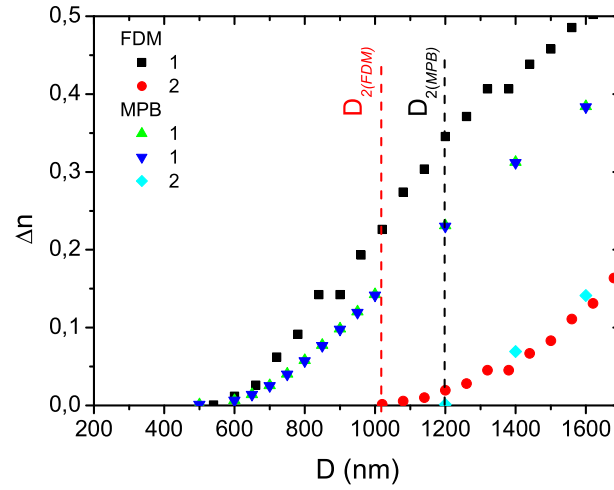


Abbildung 6.13: Dispersionsrelation von ZnO-Nanodrähten bei einer Wellenlänge von $\lambda_3 = 2330 \text{ nm}$.

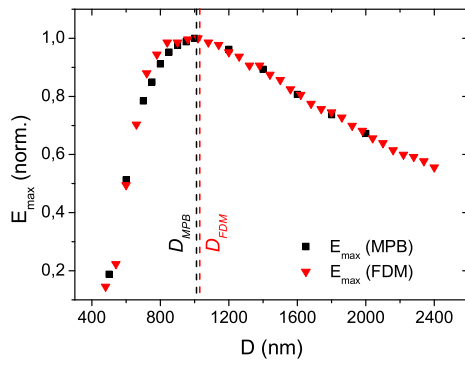


Abbildung 6.14: Maximaler Wert des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit vom Durchmesser D bei $\lambda_3 = 2330 \text{ nm}$.

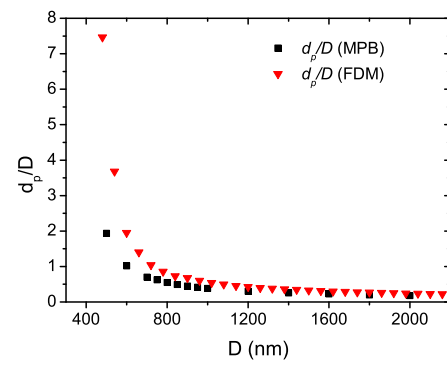


Abbildung 6.15: Werte der Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit des Durchmessers D bei $\lambda_3 = 2330 \text{ nm}$.

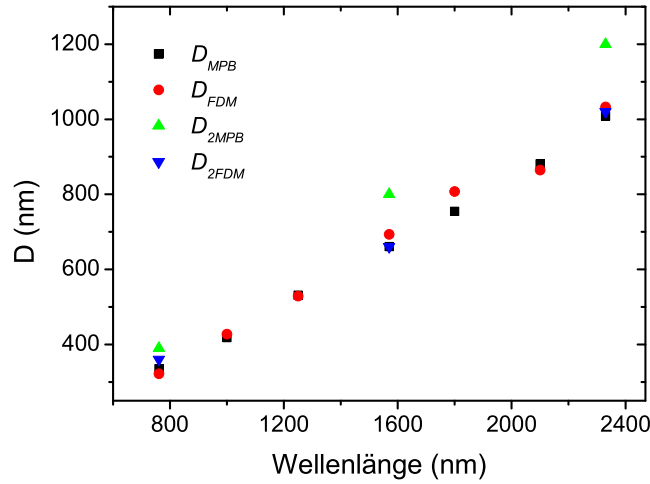


Abbildung 6.16: Veränderung der charakteristischen Durchmesser mit der Wellenlänge.

Anforderungen an periodisch angeordnete Nanostrukturen entsprechen. Der Einfluss benachbarter Strukturen durch Kopplung kann durch Veränderung ihres Abstandes zueinander durch variieren der Zellgröße verändert werden. Die Zellgröße a ist definiert als der Abstand zwischen zwei Mittelpunkten der hexagonalen Grundfläche der quadratisch angeordneten Nanodrähte. Die Wechselwirkung innerhalb des Ensembles steigt mit abnehmender Zellgröße. Dies führt zu einer Veränderung der effektiven Brechungsindizes und zur Änderung der charakteristischen Durchmesser. Die Ergebnisse der Simulationen sollen erste Aufschlüsse über die Wechselwirkung der elektrischen Felder der Nanodrähte miteinander ermöglichen, die für einen Einsatz der Nanostrukturen als oberflächenvergrößernde Schichten auf ATR- oder Multireflexionselementen zur Detektion unabdingbar sind.

Im Folgenden wird die Zellgröße a im Bereich des 1-40fachen des Drahtdurchmessers variiert und als Vielfaches des Durchmessers angegeben. Die Simulationen wurden repräsentativ für $\lambda_1 = 761$ nm durchgeführt.

Der Einfluss auf die Werte von Δn ist in Abb. 6.17 in Abhängigkeit von a für die fundamentale Mode aufgetragen. Δn ist über einen weiten Bereich für große a konstant und steigt schnell für kleiner werdende Zellgröße an. In einem Bereich des Abstandes des 20-40-fachen des Durchmessers ist der Einfluss benachbarter Strukturen auf die Wellenausbreitung eines Drahtes vernachlässigbar, so dass er als einzelner Nanodraht angesehen werden kann. Sinkt die Zellgröße unter das 10fache des Durchmessers, nimmt dieser Einfluss jedoch zu, was zum Anstieg von Δn führt. Dieser gegenseitige Einfluss führt zu einer Verstärkung der Wellenleitung. In Bezug auf praktische Anwendungen ist ein rascher Verlust schwach

geführter Moden in einzelnen Nanodrähten kleinen Durchmessers aufgrund von Defekten (Symmetrie, Gitter, Verunreinigungen) wahrscheinlicher als in gleichartigen Strukturen, die in Arrays angeordnet sind.

Eine nähere Betrachtung des Verhaltens der zweiten Mode (Abb. 6.18) zeigt, dass sich deren Abstand zur ersten Mode vergrößert und bei höheren Durchmessern auftritt. Dies ist von Vorteil, wenn ein Single-Mode-Betrieb für eine Anwendung nötig ist, da dieser in einem größeren Durchmesserbereich vorliegt.

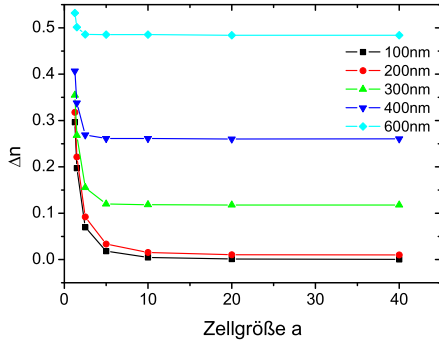


Abbildung 6.17: Änderung von Δn mit der Zellgröße a unterschiedlicher Durchmesser ($D = 100 - 600$ nm).

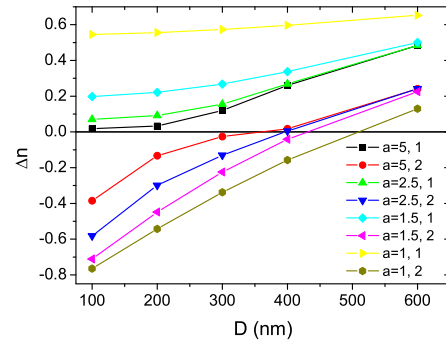


Abbildung 6.18: Änderung von Δn der ersten und zweiten Mode mit der Zellgröße in Abhängigkeit des Drahtdurchmessers.

Das Verhalten des maximalen Betrages des evaneszenten Feldes E_{max} , das an der ZnO-Luft-Grenzfläche lokalisiert ist, und der Betrag des elektrischen Feldes E_0 am Rand der Zelle zwischen zwei benachbarten ZnO-Drähten wurde für unterschiedliche Zellgrößen a analysiert. Abb. 6.19 zeigt die Entwicklung beider Beträge für ZnO-Nanodrähte der Durchmesser $D = 100$ nm und $D = 300$ nm. Beide Größen steigen für kleiner werdende Abstände zwischen den Strukturen, wobei die Werte E_0 anfangs kleiner sind als E_{max} . Sie konvergieren jedoch für den jeweiligen Durchmesser mit zunehmender Kopplung der Felder zu gleichen Beträgen, so dass im Extremfall minimaler Zellgröße $a = 0$ die Ausbreitung einer ebenen Welle im Festkörper und im Fall maximaler Zellgröße die Wellenleitung im einzelnen Draht vorliegt.

Die dreidimensionale Darstellung der elektrischen Felddichte eines 3x3 Arrays aus ZnO-Nanodrähten mit Zellgröße $a = 5$ (Abb. 6.20) und $a = 2,5$ (Abb. 6.21) zeigt diesen Zusammenhang sehr deutlich. Während für einen größeren Abstand die Felddichte zwischen den Strukturen sehr klein ist, nimmt sie für kleine Abstände zu. Desweiteren nimmt auch der Wert der Felddichte an der ZnO-Luft-Grenzfläche stark zu.

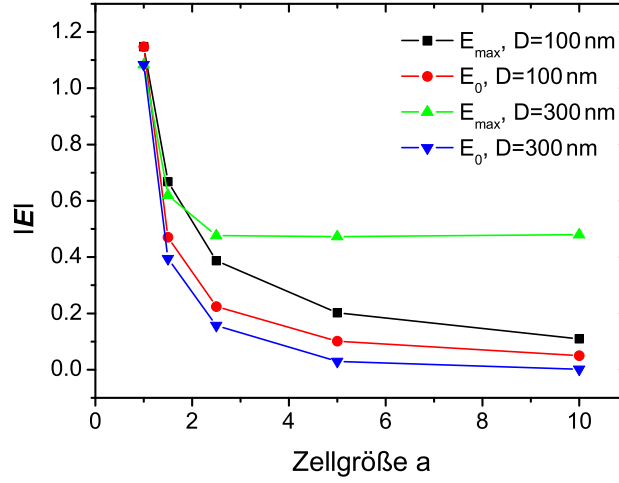


Abbildung 6.19: Verhalten der maximalen evaneszenten Feldamplitude E_{\max} und des Betrages des Feldes E_0 an der Zellgrenze als Funktion der Zellgröße a .

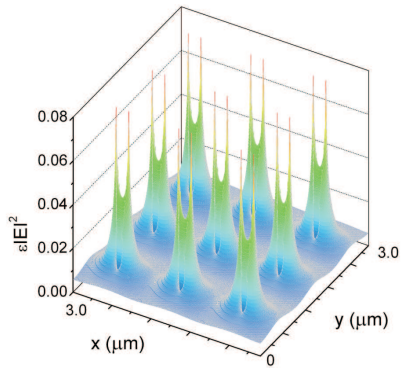


Abbildung 6.20: Dreidimensionale Grafik der elektrischen Felddichte eines 3×3 Arrays von Nanodrähten mit $D = 200$ nm und Zellgröße $a = 5$.

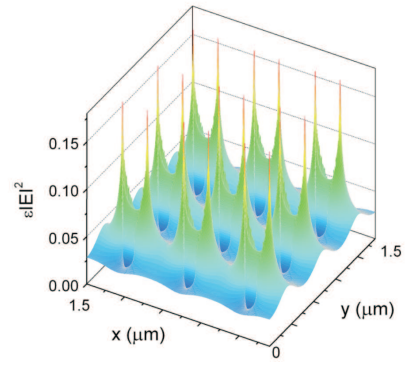


Abbildung 6.21: Dreidimensionale Grafik der elektrischen Felddichte eines 3×3 Arrays von Nanodrähten mit $D = 200$ nm und Zellgröße $a = 2, 5$.

6.3 Vergleich der Simulationen von ZnO- und Silica-Nanodrähten

Eine Reihe von Veröffentlichungen [9, 94] beschäftigten sich mit der Simulation von Silica- (SiO_2) oder Silizium- (Si) Nanodrähten. Sie sind bereits detailliert theoretisch und experimentell hinsichtlich ihrer Wellenleitungseigenschaften untersucht worden und stellen eine Reihe von konkreten Anwendungen in Aussicht [94]. Es liegt daher nahe, die Wellenleitungseigenschaften von ZnO- und Silica-Nanodrähten im direkten Vergleich gegenüber zu stellen.

Der Brechungsindex von Silica wird durch eine Sellmeier-ähnliche Dispersionsgleichung unter Einsetzen der zu untersuchenden Wellenlänge λ in μm bestimmt [9]:

$$n^2 - 1 = \frac{0,6961663\lambda^2}{\lambda^2 - (0,0684043)^2} + \frac{0,4079426\lambda^2}{\lambda^2 - (0,1162414)^2} + \frac{0,8974794\lambda^2}{\lambda^2 - (9,896161)^2}. \quad (6.4)$$

Das den Silica-Nanodraht umgebene Medium wird als Luft mit einem Brechungsindex $n = 1$ angenommen. Die Grundfläche der Silica-Drähte ist im Gegensatz zu den hexagonalen ZnO-Nanodrähten zylindrisch.

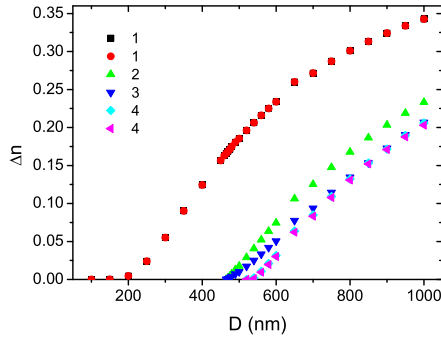


Abbildung 6.22: Dispersionsrelation $\Delta n(D)$ eines Silica-Drahtes bei $\lambda = 633 \text{ nm}$.

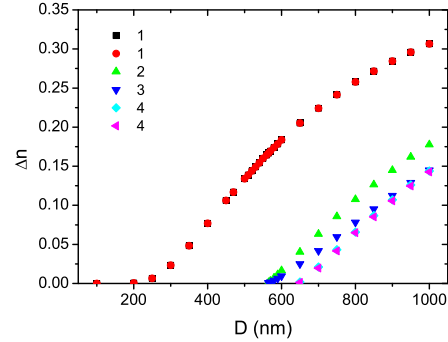


Abbildung 6.23: Dispersionsrelation $\Delta n(D)$ eines Silica-Drahtes bei $\lambda_1 = 761 \text{ nm}$.

Zum Vergleich mit der Literatur [9] wurden die Dispersionsrelationen eines Silica-Nanodrahtes für $\lambda = 633 \text{ nm}$ und der Sauerstoff-absorbierenden Wellenlänge $\lambda = 761 \text{ nm}$ mit dem MPB-Simulationsprogramm bestimmt. Die Dispersionsrelationen der beiden Wellenlängen in Abb. 6.22 und Abb. 6.23 weisen eine Verschiebung der Werte der effektiven Brechungsindizes der Moden nach rechts zu höheren Durchmessern auf. Dies ist aufgrund der linearen Abhängigkeit vom Durchmesser zu erwarten. Anhand der Simulationen wurden die charakteristischen Durchmesser bestimmt, für die das Auftreten der zweiten geführten Mode zu beobachten ist. Unterhalb dieser Durchmesser führt der Draht im Single-Mode-Betrieb die Grundmode.

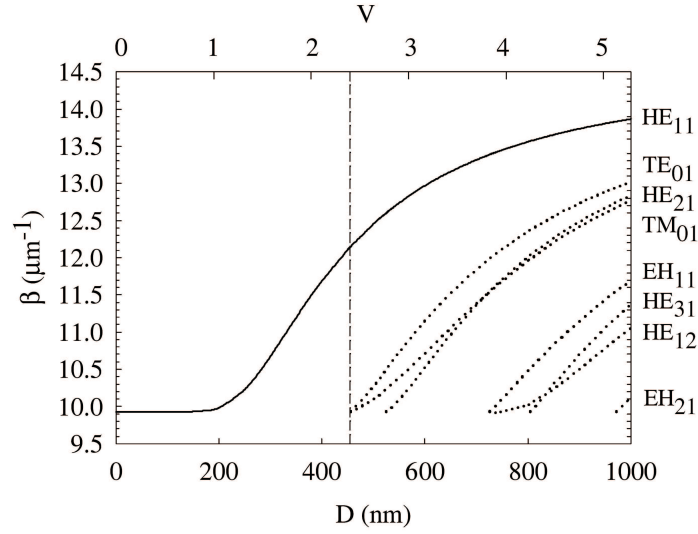


Abbildung 6.24: Verlauf der Ausbreitungskonstante β eines Silica-Nanodrahtes bei $\lambda = 633$ nm. Die vertikale Linie bezeichnet die charakteristischen Durchmesser für den Single-Mode-Betrieb [9].

Für $\lambda = 633$ nm ergibt Gleichung (6.3) einen charakteristischen Durchmesser von $D_2 = 456$ nm, und für die Wellenlänge $\lambda_1 = 761$ nm einen Durchmesser von $D_2 = 525$ nm. Die durch die Simulationen in den Abbildungen 6.22 und 6.23 bestimmten charakteristischen Durchmesser betragen $D_2 = 460$ nm ($\lambda = 633$ nm) und $D_2 = 550$ nm ($\lambda = 761$ nm). Der Vergleich dieser Werte mit den theoretisch ermittelten zeigt eine gute Übereinstimmung und beweist die Anwendbarkeit des MPB-Programmes zur Simulation einzelner Nanostrukturen. Die Abbildungen 6.22 und 6.24 können direkt miteinander verglichen werden. Sie zeigen die Dispersionsrelationen von Silica-Nanodrähten unter Einstrahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 633$ nm. Die Simulation der Silica-Nanodrähte, deren Dispersionsrelation in Abb. 6.24 dargestellt ist, wurde von Mazur et al. durchgeführt und beruht ebenfalls auf der Lösung der Maxwell-Gleichungen durch ein numerisches Verfahren [9]. Der daraus bestimmte charakteristische Durchmesser beträgt $D_2 = 457$ nm. Der Unterschied zum zuvor durch die MPB-Methode bestimmten Wert ist nur minimal.

Die Abbildung 6.25 zeigt die elektrischen Feldverteilungen der geführten Moden eines Silica-Nanodrahtes mit dem Durchmesser $D = 1000$ nm bei einer Wellenlänge von $\lambda_1 = 761$ nm. Die Feldverteilungen eines hexagonalen ZnO-Nanodrahtes wurden bereits in Abb. 6.3 bei gleichem Durchmesser und gleicher Wellenlänge abgebildet. Die Unterschiede in den Feldverteilungen ergeben sich vor allem aus der Grundfläche der wellenleitenden Drähte. Ein zylindrischer Silica-Draht weist eine einfache Rotationssymmetrie auf, die sich vor allem bei den untersten drei Moden in einem symmetrischen Erscheinungsbild

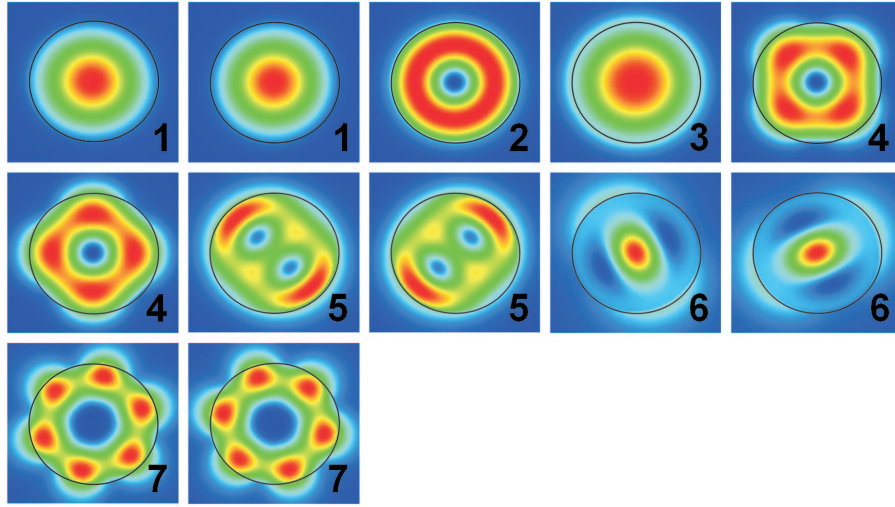


Abbildung 6.25: Feldverteilung der geführten Moden eines Silica-Nanodrahtes mit $D = 1000$ nm, bei einer Wellenlänge von $\lambda_1 = 761$ nm; gleiche Beschriftung kennzeichnet entartete Moden.

äußert. Bei höheren Moden treten analog zu den ZnO-Nanodrähten komplexere Verteilungen auf. Die Überlagerung der entarteten Moden, z.B. der vierten Mode des Silica-Drahtes, führen zurück zur rotationssymmetrischen Verteilung. Die Feldverteilungen der Grundmoden der ZnO- und Silica-Drähte sind wegen der unterschiedlichen Symmetrie verschieden. Im Gegensatz zum zylindrischen Silica-Draht sind die Maxima des evaneszenten Feldes des ZnO-Nanodrahtes an den Ecken des Hexagons lokalisiert, während eine Abnahme des evaneszenten Feldes an den Seitenkanten zu erkennen ist. Hinsichtlich einer evaneszenten Wechselwirkung kann dieser Effekt ausgenutzt werden. In diesen Regionen stehen lokal höhere Felder zur Wechselwirkung zur Verfügung.

In Abb. 6.26 ist der Anteil der im Inneren eines Silica-Drahtes geführten Leistung in Abhängigkeit vom Durchmesser für (a) $\lambda = 633$ nm und (b) $\lambda = 1500$ nm abgebildet. Ein großer Teil der Feldenergie wird außerhalb des Drahtes geführt, sobald der Durchmesser sehr klein ist. Dieser Anteil nimmt zugunsten der im Inneren geführten Energie der fundamentalen Mode rasch zu höheren Durchmessern ab. So sind bei einem Durchmesser von $D = 216$ nm ($\lambda = 633$ nm) bzw. $D = 513$ nm ($\lambda = 1500$ nm) nur 10 % der Energie im Inneren lokalisiert. Graphisch wird dieser Zusammenhang in Abb. 6.27 gezeigt. Die Lokalisierung des elektrischen Feldes im Inneren des Silica-Drahtes nimmt von $D = 100$ nm bis $D = 1000$ nm stark zu. Im Fall kleiner Durchmesser ist das Feld dort nur schwach geführt. Ein ähnlicher Verlauf zeigte sich bereits für ZnO-Nanodrähte in Abb. 6.9.

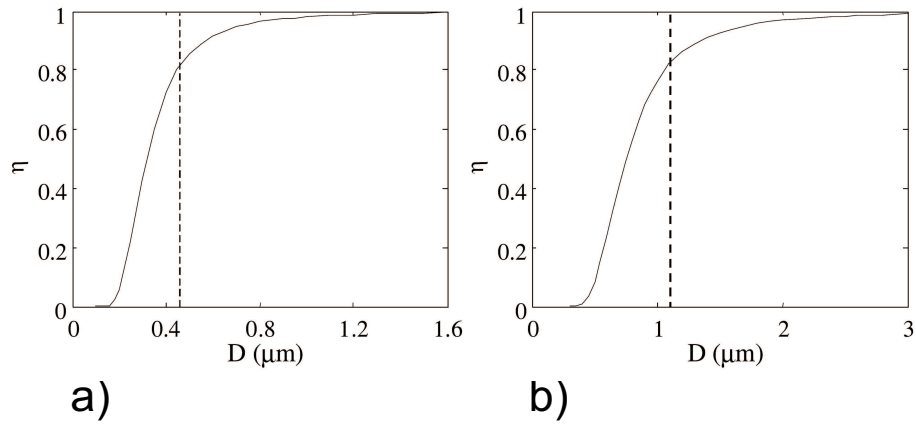


Abbildung 6.26: Anteil der geführten Leistung innerhalb eines Silica-Nanodrahtes in Abhängigkeit des Durchmessers (a) bei einer Wellenlänge von 633 nm und (b) bei einer Wellenlänge von 1500 nm [9].

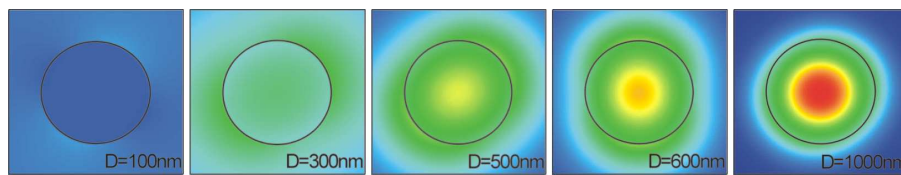


Abbildung 6.27: Entwicklung des elektrisches Feldes eines Si-Nanodrahtes von kleinem Durchmesser $D = 100\text{ nm}$ bis $D = 1000\text{ nm}$.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die wellenleitenden Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten durch die Simulation mit dem MPB-Programm analysiert. Im Hinblick auf die Anwendung als Evaneszenzfildsensor wurden die signifikanten Kenngrößen der evaneszenten Wechselwirkung, Eindringtiefe und Feldamplitude, für unterschiedliche Wellenlängen absorbierender Gase bestimmt. Es wurde gezeigt, dass sich für bestimmte Durchmesser hohe evaneszente Felder ausbilden. Im Nanodraht-Array werden diese aufgrund der Kopplung der Wellenfunktionen der Drähte verstärkt. Da bisher in der Literatur vor allem die wellenleitenden Eigenschaften der Silica-Nanodrähte beschrieben wurden, diente ein direkter Vergleich der Verifizierung der eigenen Ergebnisse und der Anwendbarkeit des MPB-Programmes zur Simulation einzelner Nanostrukturen. Auf Basis der gesammelten Resultate kann von einem erfolgreichen Einsatz der ZnO-Nanodrähte als Evaneszenzfildsensor in Einzeldraht-Anordnungen ausgegangen werden. Für Beschichtungen von Multireflexionselementen muss zukünftig untersucht werden, inwiefern sich durch die Ausbreitungsrichtung von Licht entlang der Wachstumsrichtung eines ZnO-Nanodrahtes und damit senkrecht zu einem Substrat Verluste ergeben können oder ob eine positive Beeinflussung des zu detektierenden Signals stattfindet. Da das theoretische Verfahren eine ideale Beschaffenheit und Anordnung der ZnO-Nanodrähte voraussetzt, müssen die Wellenleitungseigenschaften zusätzlich an realen Drähten untersucht werden. Dies geschieht im nächsten Kapitel.

7 Qualitative Untersuchung der Wellenleitung in ZnO-Nanodrähten

7.1 Wellenleitung in einzelnen ZnO-Nanodrähten

Im vorigen Kapitel wurde anhand von Simulationen die Wellenleitung in ZnO-Nanodrähten beschrieben. Die theoretische Beschreibung der wellenleitenden Eigenschaften setzt einen idealen einzelnen Draht bzw. ein ideal angeordnetes Array voraus. Je nach Wahl des Wachstumsmechanismus kann es zu unterschiedlich hohen Abweichungen in Geometrie, Größe, Kristallinität und Ausrichtung kommen. Die theoretisch ermittelten Werte der charakteristischen Durchmesser für den Single-Mode-Betrieb, die maximale Amplitude des evaneszenten Feldes und der Wert der Eindringtiefen weichen daher voraussichtlich in der Realität ab. Um abzuschätzen, welchen Einfluss Strukturfehler, Durchmesservariationen oder Krümmungen auf die tatsächliche Wellenleitung haben, kann das Ausbreitungsverhalten von Licht bei Vorliegen der genannten Abweichungen in ersten Versuchen praktisch beobachtet werden. Durch eine gezielte Beleuchtung der Drähte, z.B. mit verjüngten Fasern, und die Beobachtung mit einem inversen Lichtmikroskop (NIKON TE2000U) lässt sich die Wellenleitung von sichtbarem Licht in ZnO-Nanodrähten sehr gut beobachten. Aufgrund der Auflösungsgrenze der Objektive eines Mikroskops eignen sich besonders Drähte mit einem Durchmesser von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ sehr gut zur Untersuchung.

Der Aufbau zur Beobachtung der Wellenleitung in Abb. 7.1 besteht aus der Mikroskopieeinheit mit (A) Beleuchtungseinheit und (B) Objektivrevoolver sowie einer Erweiterung durch einen rechts- und einen linksseitig angebrachten Mikromanipulator (C). Die Probe wird von oben beleuchtet und befindet sich auf einem x-y-Verstelltisch über den Objektiven (D). Um eine hohe Auflösung der Strukturen zu gewährleisten, ist das Mikroskop mit hochbrechenden Objektiven zur Abbildung der ZnO-Nanostrukturen ausgestattet. Der Einsatz eines 60x Planapochromat-Objektivs und eines 100x TIRF Objektivs ermöglichen aufgrund hoher numerischer Apertur und einem Brechungsindexübergang zu einem dünnen Ölfilm mit $n = 1,5$ eine gute Auflösung bis zu einer 1000fachen Vergrößerung. Für die Untersuchungen ist es notwendig, Glasboden-Petrischalen mit einer Stärke von 0,17 mm zu benutzen, die dem Korrekturabstand der Objektive entsprechen. Die Probenpräparation erfolgt durch leichtes Reiben der im Ofen mit ZnO-Nanodrähten beschichteten Silizium (Si)- oder Saphirsubstrate (Al_2O_3) auf dem dünnen Glasboden der Petrischale. Die in den Untersuchungen benutzten Proben stammen von Silizium (100)-Substraten, die per VLS-Mechanismus bewachsen worden sind. Dazu wurden sie

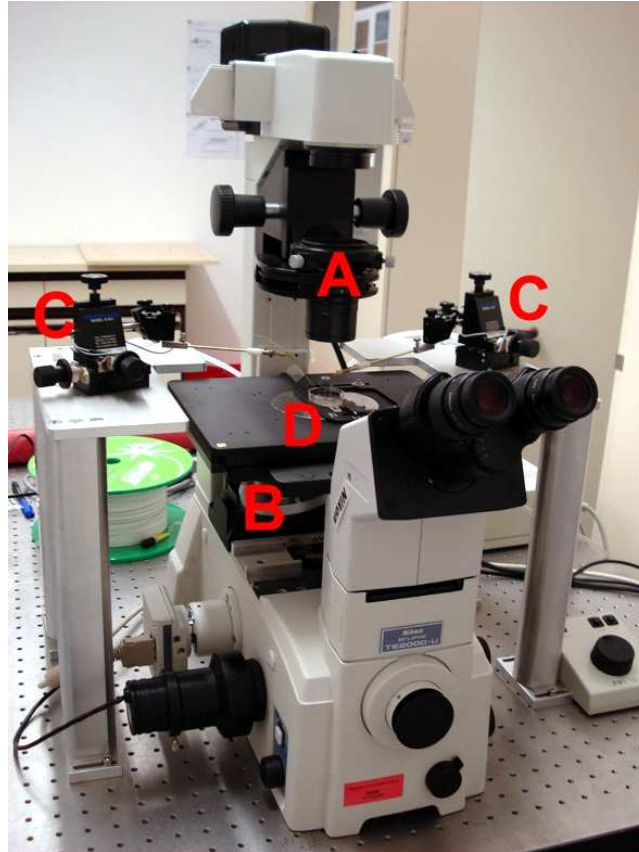


Abbildung 7.1: Aufbau des Lichtmikroskopes: (A) Beleuchtungseinheit, (B) Objektivrevolver, (C) rechts- und linksseitiger Mikromanipulator, (D) Verschiebetisch mit Probenhalter und Glasboden-Petrischale.

zuerst mit einem 2 - 5 nm dicken Goldfilm bedampft. Das Wachstum erfolgte bei Temperaturen von 1100-1150 °C in einem horizontalen Rohrofen unter konstantem Argonfluss von 15 - 20 ml/min. Die Proben wurden 30 - 35 Minuten bei dieser Temperatur im Ofen erhitzt und kühlen danach langsam auf Zimmertemperatur ab. Das Reaktionsgemisch aus ZnO- und Graphit-Pulver im molaren Mischungsverhältnis von 1:1 befand sich ca. 5 cm in Richtung des Gasstromes vor dem Quarzglasboot mit Gemisch. Aufgrund der Reaktionsparameter wuchsen Drähte mit einem Durchmesser von 500 – 1000 nm.

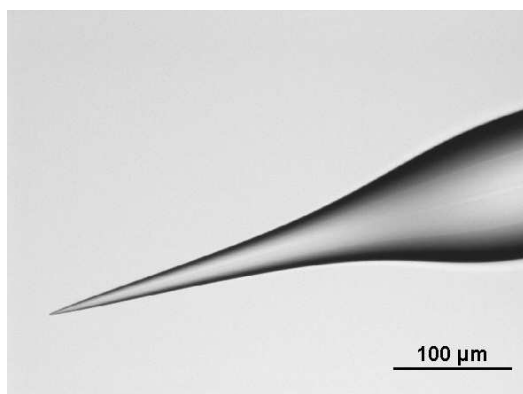


Abbildung 7.2: Faserspitze mit Spitzendurchmesser $D < 1,3 \mu\text{m}$ zur Einkopplung von Licht in ZnO-Nanodrähte.

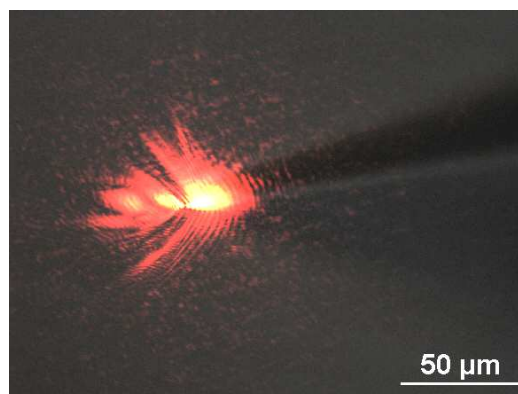


Abbildung 7.3: Mikroskopische Aufnahme der Faserspitze unter einem Winkel von 45° mit Transmission von $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Die Manipulation einzelner Strukturen auf dem Glasboden geschieht mit zwei Mikromanipulatoren Abb. 7.1 (C), die rechts und links neben dem Mikroskop auf separaten Gestellen platziert sind, und an deren Ende sich zwei Wolframspitzen mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ befinden. An der linken Wolframspitze ist eine Faserspitze zur Einkopplung des sichtbaren Lichtes befestigt. Der Spitzendurchmesser beträgt durchschnittlich $1 \mu\text{m}$. Die Spitzen wurden mit einem kommerziellen Faser-Ziehgerät (Model P-2000, Sutter Instrument Co., USA) hergestellt. Als Faser diente eine Single-Mode-Quarzglasfaser (FS-SN-3224, Thorlabs) mit einem Kerndurchmesser von ca. $4,5 \mu\text{m}$ und Cladding-Durchmesser von $125 \mu\text{m}$. Der schützende Mantel der Faser wurde vor dem Ziehprozess partiell entfernt. Abbildung 7.2 zeigt die mikroskopische Aufnahme einer Faserspitze mit einem Durchmesser von $1,3 \mu\text{m}$. Die Parameter des Faserziehgerätes, wie z.B. Temperatur, Zugkraft oder Zuggeschwindigkeit, wurden hinsichtlich der Spitzengeometrie und Abstrahlcharakteristik optimiert. Eine Transmission durch das verbliebene Cladding und die Streuung und Interferenzerscheinungen an der Faserspitze können nicht eliminiert werden. Abbildung 7.3 zeigt die Abstrahlcharakteristik der Faserspitze, welche unter einem Winkel von 45° bei 633 nm transmittierter Wellenlänge mit dem Lichtmikroskop aufgenommen wurde. Als

Lichtquelle dient eine cw-Laserdiode mit einer Leistung von ca. 3 mW. Das Licht wird über eine Linse mit einer Brennweite von 10 mm in den Faserkern gekoppelt. Ein Teil des Lichtes tritt dabei in das Cladding ein, wird dort geführt und bewirkt unerwünschte Streuung und Interferenzen an der Faserspitze (Abb. 7.3).

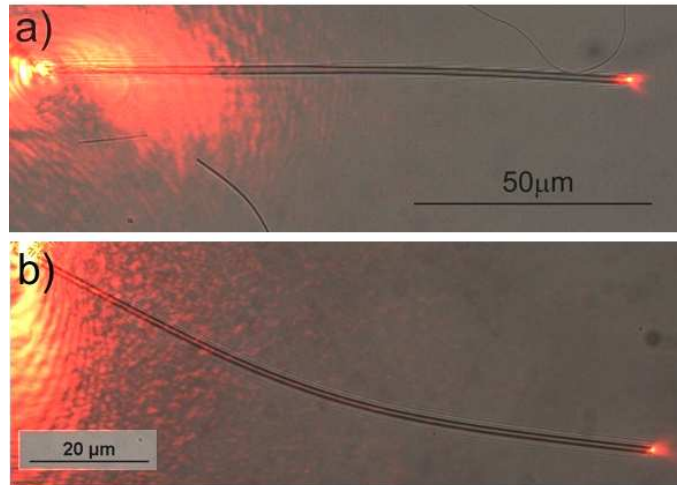


Abbildung 7.4: Lichtführung in einem ZnO-Draht mit (a) $D = 1,8 \mu\text{m}$ und $l = 124 \mu\text{m}$ und (b) $D = 1,6 \mu\text{m}$ und $l = 109 \mu\text{m}$ [95].

Die Untersuchung an ZnO-Strukturen mit wenigen μm - oder mehreren hundert nm-Durchmessern veranschaulicht die wichtigsten Wellenleitungseigenschaften von ZnO-Nanostrukturen und soll der Beobachtung von Verlustmechanismen dienen. Eine Einkopplung von Licht in Strukturen mit Durchmessern unter 600 nm war hinsichtlich der Einkoppeleffizienz und dem Faserspitze-zu-Drahtdurchmesser-Verhältnis nicht möglich. Die Einkoppeleffizienz hängt vom Überlapp der Moden ab. Ist eine Struktur sehr klein, wird die Feldverteilung breit und der Überlapp mit der Mode der Faser nimmt ab. Die Lichtführung durch einen einzelnen Draht ist in den Abbildungen 7.4(a) und (b) dargestellt. Die Einkopplung erfolgt über die plane hexagonale Endfacette des Drahtes. Während das Licht im Material propagiert sind weder Streuung noch Verluste entlang der Seitenfläche des Drahtes erkennbar. Erst an der Endfläche tritt das Licht unter einem Öffnungswinkel von ca. 90° aus. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass das emittierte Licht keinen gleichmäßigen Kegel abstrahlt, sondern eine komplizierte Geometrie einer Intensitätsüberlagerung aufweist. Da der Durchmesser der Strukturen im Vergleich zur eingestrahnten Wellenlänge größer ist, tritt hier eine Propagation mehrerer Moden auf, die ein entsprechendes Intensitätsprofil aufweisen. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Intensität des abgestrahlten Lichtes sehr hoch ist. Abb. 7.5(a) zeigt die Wellenleitung höherer Moden in einem ZnO-Nanodraht mit einem Durchmesser von ca. 250 nm durch die Änderung des Winkels zwischen Spitze und Nanodraht. Ein großer Anteil der eingestrahnten Intensität wird durch

die höheren Moden an der Oberfläche geführt.

In den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Experimenten gelang eine effektive Einkopplung von Licht über die Spitze einer Single-Mode-Faser in die Endfacetten der ZnO-Nanodrähte. Eine Einkopplung über die Seitenfläche war dagegen nicht erfolgreich. Dieser Einkoppelmechanismus wurde jedoch von E. Mazur et al. [95] an ZnO-Nanodrähten beobachtet, die ebenfalls durch einen VLS-Wachstumsmechanismus hergestellt worden sind. Als Lichtquelle diente ein cw-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und Leistung $P = 1$ mW. Abb. 7.5 (b) zeigt dieses Phänomen deutlich. Die Vermutung liegt nahe, dass eine Kopplung in das Material durch die Oberfläche aufgrund von Defekten oder Verunreinigungen bevorzugt auftritt, da bei gleichem Wachstumsmechanismus verschiedene Reaktionsparameter (Temperatur, Druck,...) einen Einfluss auf Morphologie und Qualität der Drähte haben und dadurch das Reflexionsvermögen der Seitenflächen reduzieren. Die bevorzugte Ausbreitungsrichtung von Licht in einem ZnO-Draht befindet sich entlang der Wachstumsrichtung, so dass eine Kopplung über die Stirnflächen am effektivsten ist.

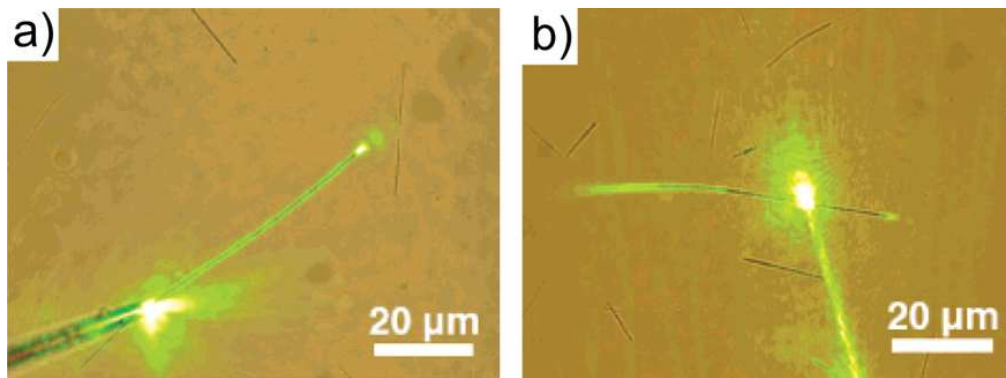


Abbildung 7.5: (a) Wellenleitung höherer Moden mit einem hohen Anteil der eingestrahlten Intensität an der Oberfläche eines ZnO-Nanodrahtes [95]. (b) Anregung über die Seitenfläche eines Drahtes mit Führung höherer Moden an der Oberfläche durch abrupte Abnahme des Durchmessers [95].

In Abb. 7.6 ist die Wellenleitung eines ZnO-Drahtes mit $D = 700$ nm in Abhängigkeit des Biegeradius dargestellt. Ohne das Auftreten einer mechanischen Verformung oder Zerstörung konnten Biegeradien bis zu $r_3 = 6,8 \mu\text{m}$ erreicht werden. Ein geringer Abfall der emittierten Intensität ist für r_3 gegenüber r_2 und r_1 zu erkennen. Die Elastizität von ZnO-Nanodrähten wurde bereits intensiv studiert [96, 97, 98, 99]. Unterhalb eines Drahtdurchmessers von 120 nm kommt es in Abhängigkeit des Durchmessers zu einem drastischen Anstieg des Elastizitätsmoduls [99], das wesentlich höher ist als für die hier untersuchten dickeren Drähte und dem kristallinen Festkörper ZnO. Diese Eigenschaft verspricht einen Einsatz der ZnO-Nanodrähte als Nano-Cantilever oder -Resonatoren.

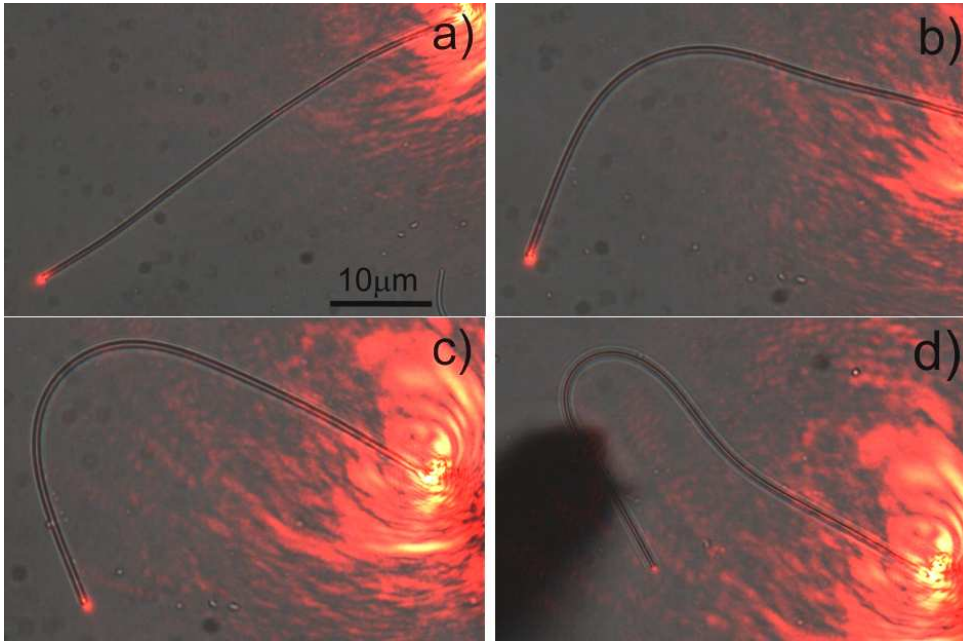


Abbildung 7.6: Einfluss des Biegeradius auf die Wellenleitung eines ZnO-Drahtes mit $D = 700 \text{ nm}$ und $l = 50 \text{ µm}$. (a) Gerader Draht. (b) Radius $r_1 = 10,6 \text{ µm}$. (c) Radius $r_2 = 6,8 \text{ µm}$. (d) Radius $r_3 = 2,9 \text{ µm}$.

7.2 Kopplungsmechanismen zwischen ZnO-Nanodrähten

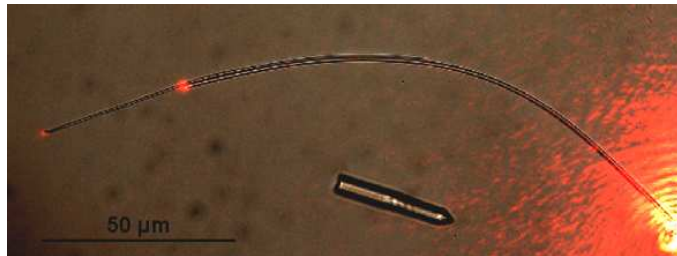


Abbildung 7.7: Evaneszente Kopplung des geführten Lichtes von einem Draht mit $D = 1,42 \text{ µm}$ und $l = 140 \text{ µm}$ in einen anliegenden Draht mit $D = 0,72 \text{ µm}$ und $l = 102 \text{ µm}$.

Eine evaneszente Kopplung zwischen zwei benachbarten ZnO-Drähten tritt auf, wenn das außen am Draht entlang geführte evaneszente Feld groß genug ist, um deren Abstand voneinander zu überbrücken und es zu einem Überlapp der Wellenfunktionen kommt. Wie den Simulationen in Kapitel 6.1 zu entnehmen ist, ist bei einer Wellenlänge von 633 nm und Durchmessern um 1 µm die Konzentration der Feld- bzw. Energiedichte im Inneren des Drahtes so groß, dass das evaneszente Feld sehr klein ist. Dennoch ist in Abb. 7.7 eine Kopplung zwischen Drähten annähernd gleichen Durchmessers von $1,4 \text{ µm}$ zu erkennen.

Diese berühren sich über eine Strecke von $64\ \mu\text{m}$, so dass auch ein schwaches evaneszentes Feld eine Kopplung verursacht.

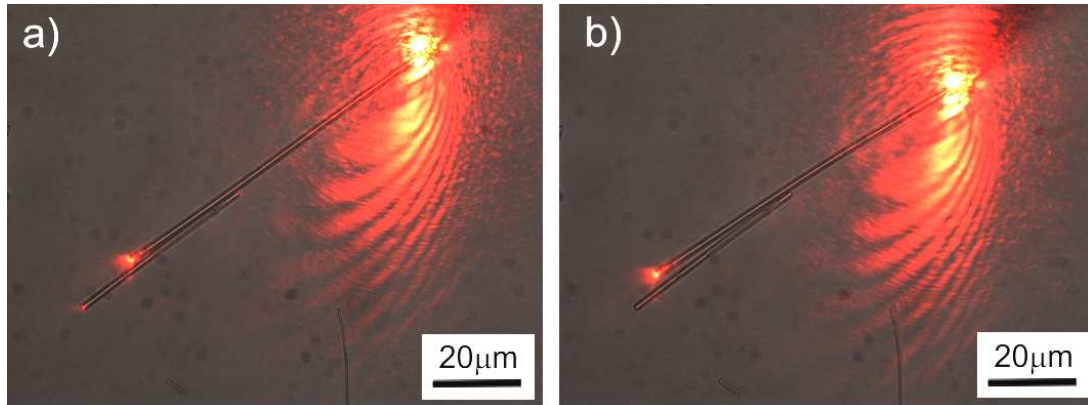


Abbildung 7.8: (a) Evaneszente Kopplung des geführten Lichtes von einem Draht mit $D = 2\ \mu\text{m}$ und $l = 79\ \mu\text{m}$ in einen anliegenden Draht mit $D = 2\ \mu\text{m}$ und $l = 45\ \mu\text{m}$. (b) Verringerung der Kontaktstelle führt zu Verlust der Kopplung.

Abb. 7.8 (a) und (b) zeigt die evaneszente Kopplung in Abhängigkeit der Kontaktfläche dicker Drähte ähnlicher Dimension und Anordnung. Sie wurden über eine Distanz von $25\ \mu\text{m}$ in direkten Kontakt gebracht (Abb. 7.8 (a)), wodurch eine Kopplung und die Emission am Ende des anliegenden Drahtes zu beobachten sind. Andererseits zeigt Abb. 7.8(b), dass dieser Effekt bei Verringerung der Koppellänge von $25\ \mu\text{m}$ auf ca. $10\ \mu\text{m}$ nicht mehr auftritt.

Im Vergleich zu Abbildung 7.7 (a) weisen die ZnO-Drähte in Abbildung 7.9 einen halb so großen Durchmesser auf. Das evaneszente Feld ist damit erhöht, so dass auch bei Verringerung der Koppellänge auf $4,5\ \mu\text{m}$ eine Kopplung auftritt, die in ihrer Effizienz vergleichbar ist mit einem Kontakt über eine Länge von $13,4\ \mu\text{m}$ in Abbildung 7.9 (b).

Evaneszente Kopplung zwischen aneinander liegenden Drähten mit hohem Durchmesserunterschied, wie in Abbildung 7.10 dargestellt ist, tritt auf, wenn vom Draht größeren Durchmessers ($D_1 = 2,2\ \mu\text{m}$) in einen Draht kleinen Durchmessers ($D_2 = 1\ \mu\text{m}$) gekoppelt wird. Sie berühren sich über eine Länge von ca. $9,5\ \mu\text{m}$. Umgekehrt konnte keine Kopplung beobachtet werden. Hier liegt daher ein Beispiel für eine asymmetrische Kopplung vor. Die Ursache dafür liegt in der ungünstigen Einkoppelbedingung durch die Faserspitze in den dünneren Draht und der räumlich größeren Ausdehnung des zweiten Drahtes, die das geführte Feld bzw. die transmittierte Intensität auf eine größere Fläche verteilt.

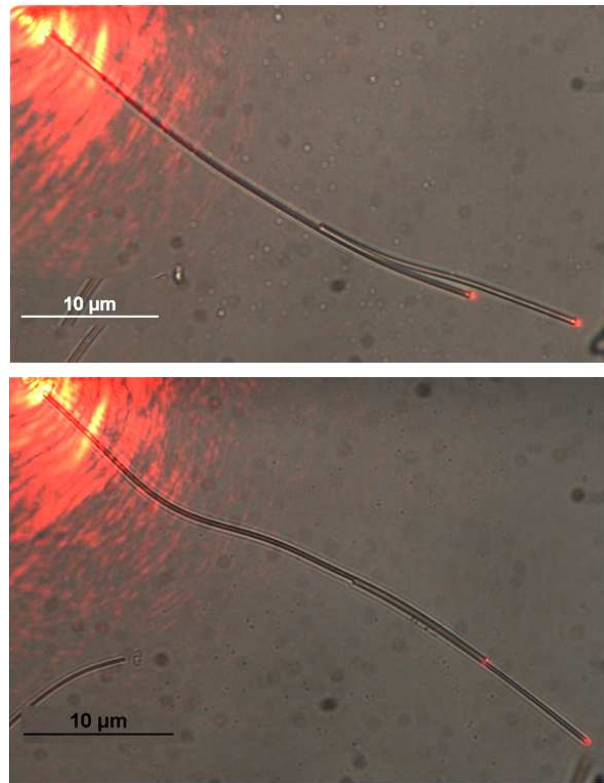


Abbildung 7.9: Evaneszente Kopplung des geführten Lichtes von einem Draht mit $D = 0,6 \mu\text{m}$ und $l = 46 \mu\text{m}$ in einen anliegenden Draht mit $D = 0,5 \mu\text{m}$ und $l = 25 \mu\text{m}$ mit (a) geringer und (b) größerer Kontaktlänge. (c) Mikroskopische Aufnahme ohne Beleuchtung für Wellenleitung.

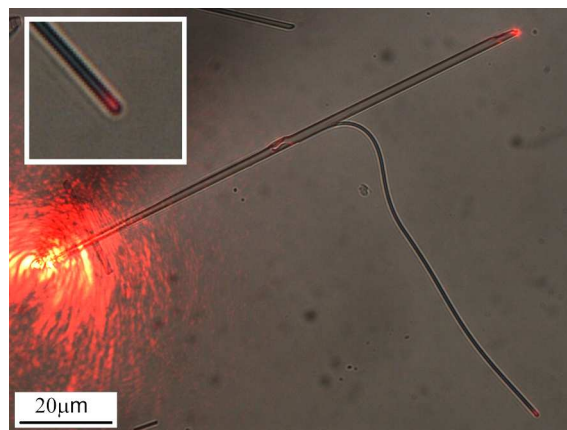


Abbildung 7.10: Evaneszente Kopplung zwischen Drähten mit hohem Durchmesserunterschied $D_1 = 2,2 \mu\text{m}$ und $D_2 = 1,0 \mu\text{m}$.

7.3 Einfluss von Störungen und Defekten

Der VLS-Mechanismus gilt im Allgemeinen als eine Wachstumsmethode, die aufgrund der hohen Wachstumstemperaturen und des epitaktischen Wachstums, geringe Störstellen und Gitterbaufehler aufweist. Wegen einer guten Gitteranpassung von ZnO-Nanodrähten und Saphirsubstraten, werden diese meist als Substrat gewählt, um ein senkrecht orientiertes Wachstum qualitativ hochwertiger Nanodrähte zu gewährleisten. Die in diesem Kapitel untersuchten Nanodrähte wurden auf Silizium-Substraten gewachsen. Die Wahl dieses Substrates, aber auch durch Schwankungen während des Wachstums, können Gitterbaufekte oder Störstellen verursachen. Dies wird selten auch durch die Koexistenz mehrerer Wachstumsmechanismen gefördert, beispielsweise der direkten Anlagerung von ZnO an Defekten des kristallinen Drahtes. Im Folgenden sollen die Einflüsse der Abweichungen vom idealen ZnO-Nanodraht, der in dieser Form nur für die Simulation anzunehmen ist, untersucht werden.

Große Kristalldefekte, wie in Abb. 7.11 dargestellt, können durch Anlagerung von ZnO an den Seitenflächen des ZnO-Drahtes oder schwerwiegende Gitterversetzungen und Verunreinigungen entstehen. Die Folge dieser Abweichungen ist eine Streuung an dem Gebilde und der Verlust geführter Moden, was je nach bestrahlter Endfläche (Abb. 7.11 (a), (b)) unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Es tritt trotzdem ein großer Anteil Licht an der gegenüberliegenden Endfacette aus.

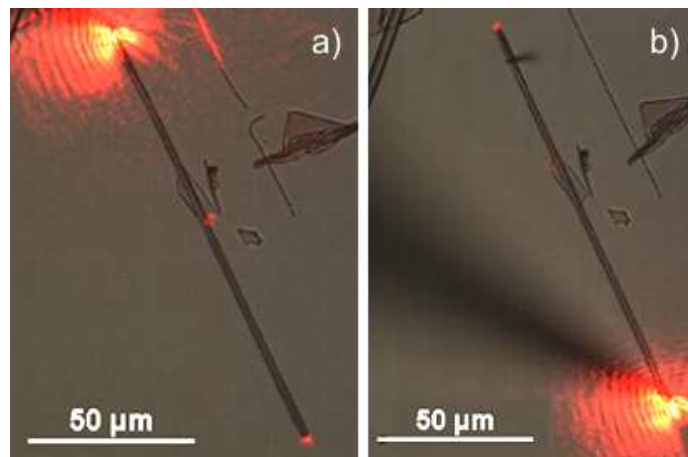


Abbildung 7.11: (a) Streuung an einem Defekt in der Morphologie eines Nanodrahtes mit Durchmesser $D = 2,1 \mu\text{m}$ und Länge $l = 132 \mu\text{m}$. (b) Streuung an dem Defekt bei Einkopplung durch die entgegengesetzte Endfläche des Drahtes.

Punktuellen Defekten seien Defekte, deren Größe weit unterhalb des Durchmessers des Nanodrahtes liegen. Dies können ebenfalls Anlagerungen aber auch Verunreinigungen sein. Die beiden Punktdefekte in Abb. 7.12 befinden sich direkt an der Oberfläche des Drahtes.

tes und zeigen leichte Streuung, wodurch es zum Verlust von Intensität innerhalb des ZnO-Nanodrahtes kommt. Der Nanodraht hat einen Durchmesser von $2\text{ }\mu\text{m}$ und ist damit räumlich ausgedehnter als die in ihm geführte Wellenlänge. Die geführten Moden sind im Zentrum des Drahtes konzentriert, so dass der größte Teil der Intensität auch danach zur Wellenleitung zur Verfügung steht. Der ZnO-Nanodraht in Abb. 7.13 weist einen ähnlich kleinen Defekt am Ende des Drahtes auf. Da dieser von oben mit dem Mikroskop zu beobachten ist, kann eine wesentlich höhere Abstrahlung aus dem Defekt heraus beobachtet werden.

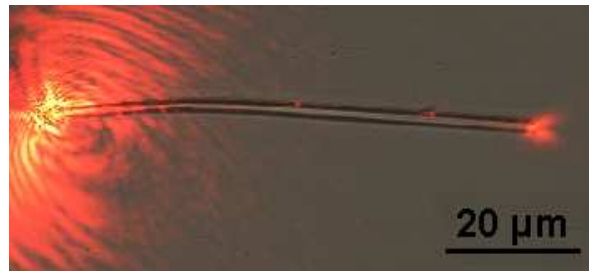


Abbildung 7.12: Punktuelle Defekte an der Oberfläche eines Nanodrahtes mit $D = 2\text{ }\mu\text{m}$ und $l = 70\text{ }\mu\text{m}$.

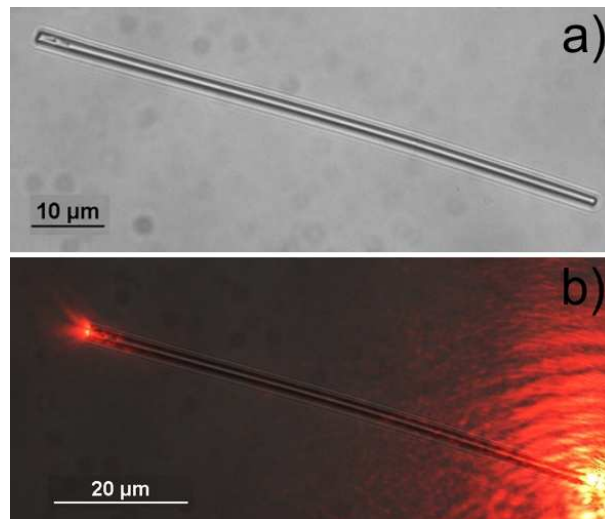


Abbildung 7.13: Strukturdefekt nahe der Endfläche eines ZnO-Nanodrahtes mit $D = 1,5\text{ }\mu\text{m}$ und $l = 80\text{ }\mu\text{m}$. (a) Nanodraht ohne Lichtführung. (b) Nanodraht mit eingekoppeltem Licht und deutlichem Auskoppeln und Streuung von Licht am Defekt.

Zu einer starken Störung der Wellenleitung kommt es durch abrupte Änderungen im Durchmesser eines Drahtes. Der ZnO-Draht in Abb. 7.14 weist einen plötzlichen Sprung im Durchmesser von $0,9\text{ }\mu\text{m}$ auf $0,37\text{ }\mu\text{m}$ auf. Innerhalb der Verjüngung werden Moden verstärkt außerhalb geführt und nicht effektiv in das zweite dickere Teilstück gekoppelt.

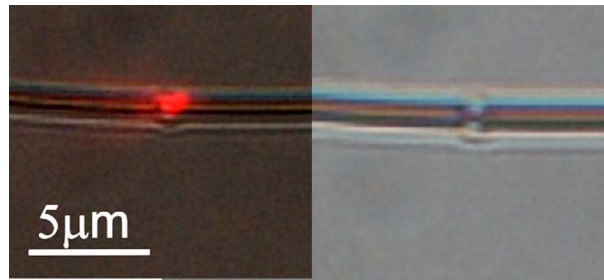


Abbildung 7.14: Abrupte Änderung des Durchmessers von $D = 0,9 \mu\text{m}$ auf $D = 0,37 \mu\text{m}$ ohne Lichtquelle (rechts) und Störung der Wellenleitung durch Auskopplung (links).

Es kommt zum Verlust der Intensität, die daraufhin nicht mehr zur Wellenleitung zur Verfügung steht.

7.4 Einfluss der transmittierten Wellenlänge

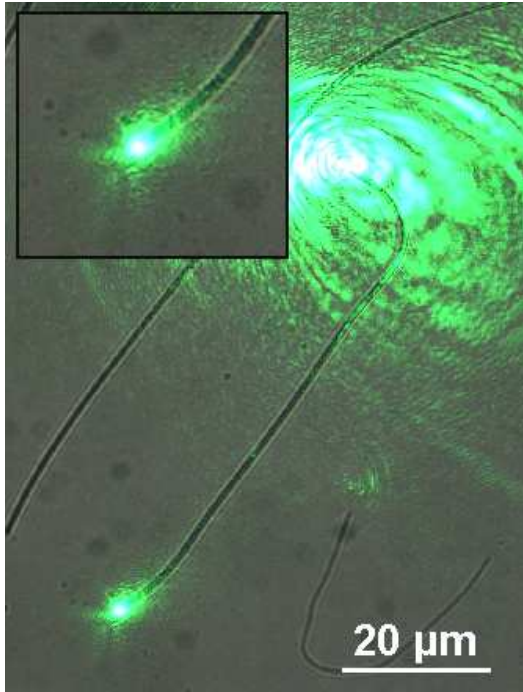


Abbildung 7.15: Wellenleitung eines einzelnen Nanodrahtes mit intensiver Transmission im grünen Spektralbereich.

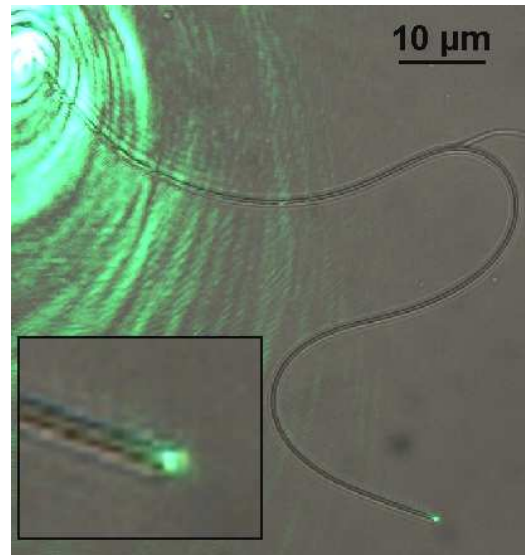


Abbildung 7.16: Effiziente Wellenleitung bei elastisch gebogenem Nanodraht mit $D = 1 \mu\text{m}$ und $l = 130 \mu\text{m}$ mit den Biegeradien $R_1 = 6,1 \mu\text{m}$ (oben) und $R_2 = 7,3 \mu\text{m}$ (unten).

Ein grüner HeNe-Laser mit einer Transmissionswellenlänge von 543 nm und einer Leistung von 4 mW wurde alternativ zur Anregung der ZnO-Nanodrähte eingesetzt. Aufgrund der guten Kollimation des Strahls ist die Einkoppeleffizienz in die Single-Mode-Faser wesentlich höher. Es stellte sich allerdings heraus, dass dies kein Vorteil für die Aufnahmen mit dem Inversmikroskop war. Die Intensität überstieg bei weitem die maximal darstellbare Intensität der Farbkamera des Mikroskops. Die Einkopplung musste abgeschwächt werden, um eine gute Darstellung zu erhalten. Desweiteren fiel auf, dass die Streuungs- und Interferenzerscheinungen bei Austritt aus der Faserspitze wesentlich höher waren. Dies schränkte die zur Untersuchung geeignete Menge an ZnO-Nanodrähten auf sehr lange Exemplare ein.

Das Licht wird über eine plane Endfläche des ZnO-Nanodrahtes eingekoppelt und die Emission am anderen Ende beobachtet. Abbildung 7.15 zeigt die Auskoppelung von Licht hoher Intensität aus einem $1,3 \mu\text{m}$ dicken und $76,6 \mu\text{m}$ langen ZnO-Nanodraht. Eine starke Beanspruchung des Drahtes durch Verbiegen (Abb. 7.16) hat kaum Einfluss auf das Emissionsverhalten. Verlusteffekte entlang der Oberfläche des Drahtes sind nicht zu er-

kennen. Sollte eine Erhöhung des evaneszenten Feldes in diesem Bereich stattfinden, kann dies selbstverständlich nicht mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden. Da die Wellenleitung bei dieser Wellenlänge und Dimension des Drahtes durch mehrere Moden analog zur Wellenlänge von 633 nm geschieht, kann kein Unterschied zu den vorangegangenen Messungen festgestellt werden. Die Änderung der geführten Modenzahl sollte sich zwar ändern, ist aber aufgrund des überlagerten Intensitätsprofils aller beteiligten Moden nicht quantitativ zu bestimmen. Die Lichtkopplung benachbarter Drähte (Abb. 7.17) ist durch evaneszente Modenkopplung auch im Grünen zu beobachten.

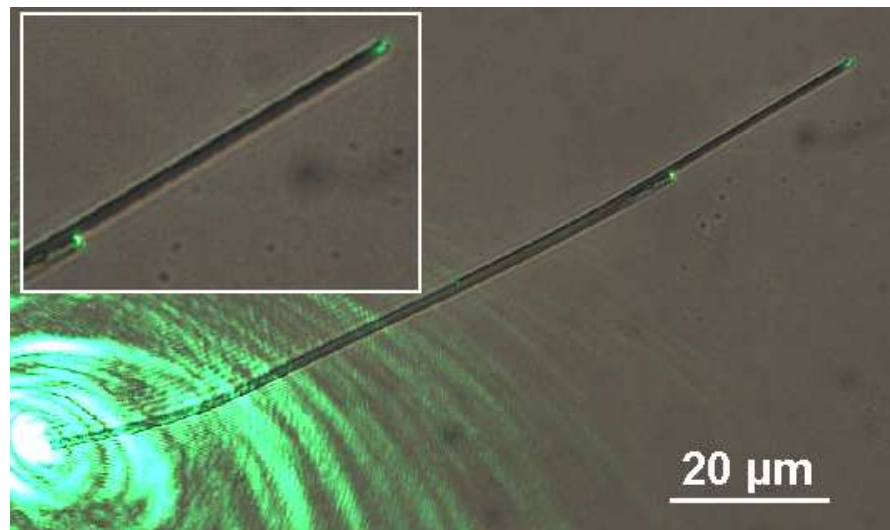


Abbildung 7.17: Kopplung von $D = 1,9 \mu\text{m}$ und $l = 178 \mu\text{m}$ in $D = 1,8 \mu\text{m}$ und $l = 118 \mu\text{m}$ bei Überlapp $x = 63 \mu\text{m}$.

7.5 Ausblick

Die verlustarme Wellenleitung in ZnO-Nanodrähten wurde anhand der Aufnahmen eines Inversmikroskopes demonstriert. Für Wellenlängen von 633 nm (rot) und 543 nm (grün) zeigte sich hohe Emission an den planen Endflächen der ZnO-Nanodrähte, da sich Licht bevorzugt entlang der Kristall- bzw. optischen Achse des Drahtes ausbreitet. Die Emission von Licht durch die Oberfläche der Drähte wurde nicht beobachtet, Verluste können jedoch durch Defekte in der Kristallstruktur auftreten. Die hohe Elastizität der Drähte, die in der Literatur bereits ausführlich beschrieben wurde [96, 97], ermöglichte die Manipulation der Drähte auf dem Substrat und das Einstellen hoher Biegeradien. Eine Emission durch die Oberfläche trat trotzdem nicht auf, ein erhöhtes Austreten des evaneszenten Feldes ist zu erwarten, kann jedoch mit dieser Mikroskopietechnik nicht untersucht werden. Ein wellenlängenabhängiges Verhalten konnte nicht beobachtet

werden, was lediglich auf die verwendete Dimension der Drähte im μm -Bereich aufgrund der Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes zurückzuführen ist. Unterschiede sollten erst bei sehr viel höheren bzw. niedrigeren Wellenlängen zu beobachten sein, was bereits die Simulation der ZnO-Nanodrähte in Kapitel 6 zeigt. Die Intensitätsprofile der geführten und an den Endflächen emittierten Moden überlagern sich, und aufgrund der hohen Anzahl der Moden ist für kaum ein Unterschied in der Abstrahlcharakteristik festzustellen. Erst im mittleren Infraroten ist ein Single-Mode-Betrieb (siehe Abb. 6.10 und 6.13) bzw. die Wellenleitung der ersten niedrigen Moden auch im μm -Bereich des Durchmessers möglich. Allerdings versagen in diesem Wellenlängenbereich die Optiken des Mikroskops. Zu niedrigeren Wellenlängen hin kann ab 380 nm unterhalb der Bandkante von ZnO-Nanodrähten sowohl die bandkantennahe Photolumineszenz als auch die Defektlumineszenz im Grünen beobachtet werden.

Zur Verbesserung der Einkopplung von einer Faserspitze in ZnO-Drähte ist die Geometrie der Faserspitzen zu optimieren. Die Transmissionseigenschaften der Spitzen müssen wesentlich verbessert und Interferenzerscheinungen aufgrund von Streuung und vorzeitige Verluste vermieden werden. Dadurch wäre es möglich, hohe Intensitäten bei kleinerem Spitzendurchmesser gezielt in die Drähte führen zu können, Einkoppelverluste zu minimieren und die Wellenleitung in kleineren Drähten zu beobachten. Durch die Verwendung eines kommerziellen Faserpullers ist keine geeignete Optimierung des Spitzendurchmessers von Quarzglasfasern möglich.

Ein alternatives Faserziehverfahren wird in [100] und [101] vorgestellt. Das Herstellen der Faserspitzen aus Single-Mode-Quarzglasfasern geschieht hierbei durch Anwendung eines kommerziellen Faserziehgerätes. Ein CO_2 -Laser einstellbarer Leistung, der auf die Faser fokussiert wird, erhitzt diesen Bereich. Die eingespannte Faser wird gleichmäßig in entgegengesetzte Richtungen mit einer einstellbaren Kraft gezogen, was zum Reißen der Faser führt. Desweiteren kann die Zuggeschwindigkeit und die Verweildauer im Bereich des Fokus eingestellt werden. Damit lassen sich eine Reihe von Spitzengeometrien erzeugen.

Der minimale Durchmesser der Faserspitze, der auch für die Untersuchung der Wellenleitung der ZnO-Drähte gewählt wurde, betrug ca. $1\ \mu\text{m}$. Diese Spitzen konnten sehr gut reproduziert und hergestellt werden. Ein geringerer Durchmesser und geeignete Transmissionseigenschaften ohne das Auftreten starker Interferenzeffekte ließen sich jedoch nicht verwirklichen. Die Leistung, die der CO_2 -Laser zur Herstellung von Spitzen unter $1\ \mu\text{m}$ aufbringen müsste, ist extrem hoch, da die Absorption der Laserleistung durch das Volumen der bestrahlten Faser quadratisch mit dem Faserradius abnimmt, die durch die Faser abgeführte Wärme jedoch nur linear vom Radius abhängig ist. Ein Schmelzen der Faser ist aus diesem Grund nur bis zu einem bestimmten Durchmesser möglich.

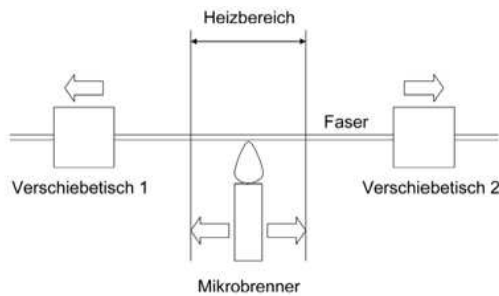


Abbildung 7.18: Schema einer Faserziehvorrichtung. Ein beweglicher Brenner wird entlang der Faser bewegt und erhitzt sie, während eine Kraft durch Schiebetische auf sie ausgeübt wird [100].

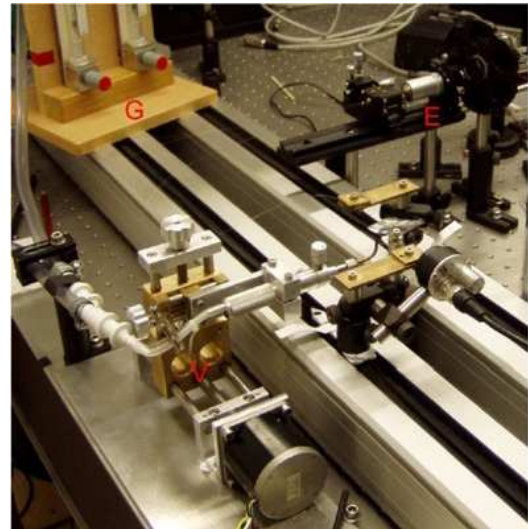


Abbildung 7.19: Ziehvorrichtung. V: Brennerhalterung und Mikrobrenner, G: Gasdurchflussmesser, E: Einkoppeloptik, H: Halterung für Faser [100].

Eine Faserziehvorrichtung mit beweglichem Gasbrenner bietet die Möglichkeit, Faserspitzen unterhalb eines Durchmessers von $1\text{ }\mu\text{m}$ herzustellen. Ein solcher Brenner kann variabel entlang der Faser positioniert und bewegt werden, so dass der Heizbereich sehr genau definiert werden kann. Durch diese Technik sind nicht nur die Realisierung verschiedener Spitzengeometrien möglich sondern auch die Herstellung von sogenannten Nanofasern, welche verjüngte Bereiche einer μm -Faser im nm-Bereich darstellen [102]. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist eine definierte Formgebung zugunsten der Transmissionseigenschaften einer Spitze oder Nanofaser. In Abb. 7.18 ist das Schema einer solchen Faserziehvorrichtung dargestellt. Es besteht aus dem beweglichen Gasbrenner, der entlang eines Faserbereichs gezielt und schnell hin und her bewegt wird und dadurch erhitzt. Auf eine eingespannte Faser wird in entgegengesetzter Richtung und mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit eine Kraft ausgeübt, die die verjüngte Faser entweder zum Reißen bringt oder als Nanofaser in der Halterung lässt. Die von Marcel Bremerich innerhalb seiner Diplomarbeit an der TU Clausthal aufgebaute Faserziehvorrichtung (Abb. 7.19) besteht aus einem beweglichen Brenner (V), dem über ein Gasdurchflussmesser (G) Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt wird, sowie der Faserhalterung (F) auf Verschiebetischen [100]. Die durch die Faser transmittierte Leistung kann durch einen Detektor (D) bestimmt werden. Die Position des Brenners ist manuell horizontal und vertikal justierbar, eine automatische Justierung erfolgt durch Motoren. Anhand von Berechnungen ist es möglich, die Geschwindigkeit, die Länge des Heizbereiches und den Enddurchmesser der Faser zu steuern. Licht, das in eine

Single-Mode-Faser gekoppelt wird, breitet sich vor dem Faserziehen im Kern der Faser aus. Durch das Erhitzen, Ziehen und die Verjüngung der Faser wird der Durchmesser der Faser auf das Cladding reduziert, das dann die Führung der sich ausbreitenden Moden gewährleistet. Während des Verjüngens verändert sich mit der Form der Faser auch deren Ausbreitungseigenschaften. Bei langsam abnehmendem Winkel des verdünnten Bereichs, der in [103] definiert wird, können Verluste minimiert werden.

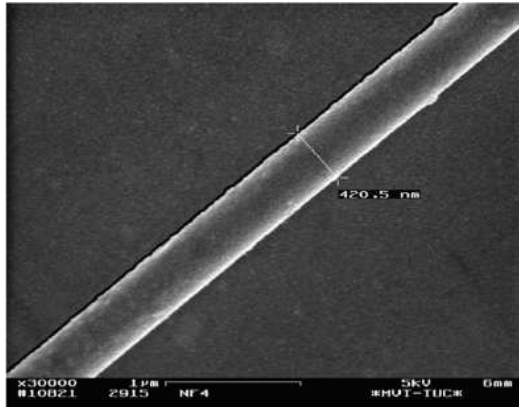


Abbildung 7.20: REM-Aufnahme einer mit Gold bedampften Nanofaser mit verjüngtem Bereich von $D = 420,5 \text{ nm}$ [100].

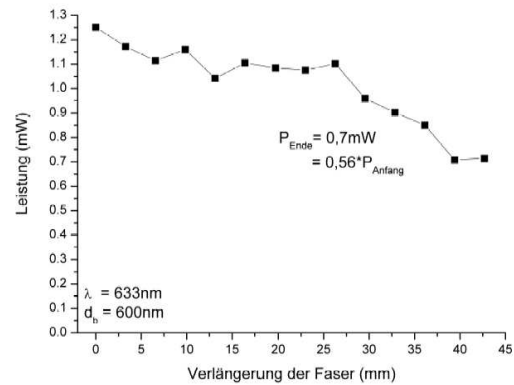


Abbildung 7.21: Transmittierte Leistung der verjüngten Faser während des Ziehvorgangs [100].

Die REM-Aufnahme einer Nanofaser ist in Abbildung 7.20 zu sehen. Abzüglich der 50nm dicken aufgedampften Goldschicht beträgt die minimale Dicke des Faserstücks ca. 320 nm. Der aufgrund der Einstellungen der Ziehanlage theoretisch bestimmte Durchmesser sollte 600 nm betragen. Die transmittierte Leistung einer Nanofaser, deren Durchmesser theoretisch ebenfalls 600nm betragen sollte, ist in Abhängigkeit von der Verlängerung der Faser während des Ziehens in Abb. 7.21 bestimmt worden. Durch Optimierung der Prozessparameter konnten ca. 65 % der Ausgangsleistung einer Laserdiode ($\lambda = 635 \text{ nm}$) durch die Faser transmittiert werden.

Die Kontrolle der Transmissionsverluste durch verjüngte Fasern oder Faserspitzen durch Einstellen der Prozessparameter ist ein großer Vorteil dieser Faserziehmethode. Optimierte Faserspitzen geringerer Durchmesser versprechen eine umfangreichere Charakterisierung der Wellenleitung in ZnO-Nanodrähten aufgrund guter Einkoppeleigenschaften und weniger Streueffekte.

8 Hybride Solarzellen mit ZnO-Nanodrähten

Die Sonne birgt ein großes Potential als unerschöpfliche und saubere Energiequelle. Die Nutzung fossiler Brennstoffe und der Kernkraft birgt im Gegensatz zur Nutzung der Solarenergie durch Photovoltaik einige entscheidende Nachteile. Fossile Rohstoffe stehen begrenzt zur Verfügung und bilden bei ihrer Verbrennung Kohlendioxid, das den Treibhauseffekt verstärkt. Die Nutzung von Kernkraft wiederum birgt hohe Risiken hinsichtlich Reaktorstörfällen, und der Abbau des radioaktiven Materials sowie dessen Entsorgung ist ein bisher ungelöstes Problem. Zudem besteht ständig die Gefahr des Missbrauchs von Kernbrennstoffen zur Herstellung von Atomwaffen. Das Bedürfnis nach Nutzung erneuerbarer Energien, steigt in Folge der hohen Umweltbelastungen durch die traditionellen Energiequellen. Der Energiebedarf der gesamten Menschheit kann durch die Energie, die die Erde täglich von der Sonne erreicht über Jahre gedeckt werden und steht sämtlichen Regionen dieser Erde uneingeschränkt zur Verfügung. Auch hinsichtlich steigender Rohölpreise stellt die Nutzung "sauberer" Energien eine stete Herausforderung an Technik und Wissenschaft dar.

Die Sonne ist eine Energiequelle, deren Potential durch photovoltaische Anlagen genutzt werden kann. Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad bestehen meist aus monokristallinem Silizium. Im Vergleich zu den herkömmlichen Energiequellen, fossilen Brennstoffen und Kernbrennstoffen, sind die Kosten dieser sauberen Energie für den Verbraucher aufgrund der hohen Produktionskosten der Zellen höher. Die Wissenschaft ist deshalb seit Jahrzehnten vor die Aufgabe gestellt, Solarzellen hoher Wirkungsgrade und niedrigerer Kosten zu entwickeln, um eine echte Alternative gegenüber den günstigeren Brennstoffen darzustellen. Hinsichtlich ihrer historischen Entwicklung und der Weiterentwicklung der aktiven Materialien werden bereits vier Generationen von Solarzellenmodulen unterschieden. Konzentrator-Zellen mit über 40 % Konversionseffizienz im Laborbetrieb und neuartige hybride Solarzellen der vierten Generation, die bisher einen sehr niedrigen aber tendenziell stark zu erhöhenden Wirkungsgrad und eine enorme Kostenersparnis aufweisen, sind die vielversprechendsten Kandidaten der Solarzellentechnik der Zukunft.

Hybride Solarzellen aus n-leitenden ZnO-Nanodrähten und p-leitendem konjugierten Polymer versprechen aufgrund der Funktionalität der Nanostrukturen, der Leitfähigkeit der Polymere und des Übergangs der Ladungsträger aus dem Leitungsband des Polymers in das des Halbleiters eine effiziente Umwandlung von Sonnenlicht in Strom. Die Eigenschaften des p-leitenden konjugierten Polymers Clevios P und die Ausbildung des pn-Übergangs

der beiden Komponenten werden im Verlauf dieses Kapitels beschrieben. Erste Messungen, die den pn-Übergang in Form der typischen Strom-Spannungskennlinien nachweisen, bestätigen die Verwendbarkeit des Komplexes aus Polymer und Nanostrukturen. Anhand der folgenden Messungen lässt sich außerdem der Einfluss von Leitfähigkeitsverbesserern und der Einsatz unterschiedlicher PEDOT:PSS-Derivate klären. Im abschließenden Ausblick dieses Kapitels wird ein Überblick über zukünftig notwendige Untersuchungen und Optimierungsmöglichkeiten gegeben.

8.1 Der PEDOT-PSS-Komplex

Seit der Entdeckung leitender Polymere im Jahr 1977 durch H. Shirakawa et al. [104, 105] wächst das Interesse an diesen Materialien und der Umfang ihrer Erforschung stetig an. Während der letzten 10 Jahre konnten neben dem Einsatz für Laboruntersuchungen auch erste industrielle Produkte, wie beispielsweise organische lichtemittierende Dioden, auf den Markt gebracht werden. Zum bekanntesten Vertreter der intrinsisch leitenden Halbleiterpolymere, den Polythiophenen, zählt Poly-(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDT, PEDOT). PEDOT-Komplexe werden mit dem Zusatzstoff Polystyrolsulfonat (Polystyrene Sulfonic Acid, PSS) als antistatische Schichten, leitende Schichten, in organischen Feldeffekttransistoren oder als Injektorschicht für Lochleitung in Polymer-basierten photovoltaischen Elementen und Dioden industriell genutzt. In-situ Schichten des PEDOT Monomers (in situ PEDOT) finden Einsatz als polymerische Elektrolyten in Aluminium- oder Tantal-Kapazitäten.

Die Synthese von PEDOT wird ausführlich in [106] beschrieben und soll an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden. Grundlage der Herstellung des PEDOT Komplexes bildet 3,4-Ethylenedioxythiophen (EDOT, Clevios M)), das durch die Mitsunobu-Reaktion entsteht [107, 108]. Die Herstellung von PEDOT läuft in zwei Schritten ab, einer oxidativen Polymerisation des Monomers zu dem neutralen Polythiophen und der anschließenden oxidativen Dotierung des neutralen Polymers zu einem leitenden Poly-Kation. Neben der elektrochemischen Polymerisation auf Stahlelektroden ist die oxidative Polymerisation von EDOT in Anwesenheit von Eisen(III)-Salzen, wie beispielsweise Eisen(III)-Tosylat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Clevios C) als Oxidationsmittel [109], die am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung des PEDOT-Komplexes.

Vor allem für industrielle Anwendungen wird der PEDOT-Komplex durch Polystyrolsulfonat (PSS) als Gegenelektrolyt ergänzt. Dies geschieht durch oxidative Polymerisation von EDOT in einer wässrigen Lösung mit dem Oxidationsmittel Natriumpersulfat. PSS erfüllt zwei Aufgaben: Es stellt die Gegenionen zum Ladungsausgleich bereit, ohne die anstatt des Polymers ein monomolekulares Oxidationsprodukt entstehen würde. Außerdem ermöglicht es die Lösung in Wasser in Form einer dunkelblauen Mikrodispersion.

Die Strukturformeln von PEDOT, PSS und des Leitfähigkeitsverbesserers Dimethylsulfoxid (DMSO), der später vorgestellt wird, sind in Abb. 8.1 dargestellt. Die Strukturformeln in Abb. 8.2 beschreiben die Bildung des PEDOT-PSS-Komplexes. Oligomeres PEDOT (primäre Struktur), d.h. 6-18 sich wiederholende Einheiten von PEDOT-Molekülen, formen einen stabilen PEDOT-PSS-Komplex. Die nächste übergeordnete, sekundäre Struktur besteht aus einer schichtartigen Anordnung dieser Moleküleinheiten, welche unter anderem für die hohe Leitfähigkeit des Komplexes verantwortlich ist. Die tertiäre Struktur von Gelpartikeln wiederum entsteht durch ein Netzwerk aus schwach miteinander verbundenen Polymerketten. Die Gelpartikel bestehen zu 90-95% aus Wasser, deren Feststoffgehalt vom Anteil des PSS-Komplexes gegenüber dem PEDOT-Komplex abhängt. Aufgrund dieser Geltexur lässt sich Clevios P einfach und in guter Qualität als Film auftragen. Das Verhältnis von PSS zu PEDOT bestimmt die Leitfähigkeit, Transparenz und Antistatik des Materials, so dass diese Eigenschaften sehr gezielt an die Anforderungen einer Anwendung angepasst werden können. Die Leitfähigkeit von PEDOT nimmt mit steigendem Anteil von PSS als Gegenelektrolyten ab.

Die Leitfähigkeit von Clevios P kann durch Zusatz von Leitfähigkeitsverbesserern, d.h. polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Dimethylsulfoxid (DMSO), erhöht werden. Es wird vermutet [106], dass diese die PEDOT-Ketten im PEDOT-PSS-Komplex lösen und die Möglichkeit der Clusterbildung und Umorganisation ihrer Morphologie bieten.

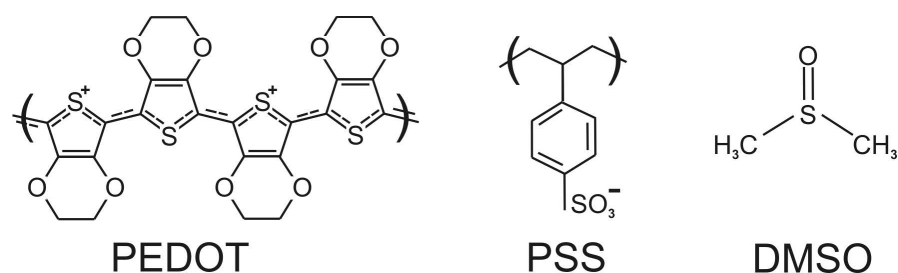


Abbildung 8.1: Strukturformel des verwendeten Polymers (PEDOT) und der verwendeten Zusätze (Gegenelektrolyt PSS, Leitfähigkeitsverbesserer DMSO).

8.1.1 Leitfähigkeit organischer Halbleiter

Polythiophene, zu denen auch PEDOT gehört, sind konjugierte Polymere, die aus Ketten von sich abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen bestehen, wie in der Strukturformel in Abb. 8.1 zu erkennen ist. Je vier Kohlenstoffatome und ein Schwefelatom bilden einen Thiophenring, dessen erstes und viertes Kohlenstoffatom an ein Schwefelatom gebunden ist. Die Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom ähnelt einer Einfachbindung, die der übrigen einer Doppelbindung im Ring. Die Bindung zwischen den Ringen ist wiederum einfach. Die konjugierten Doppelbindungen bilden π -

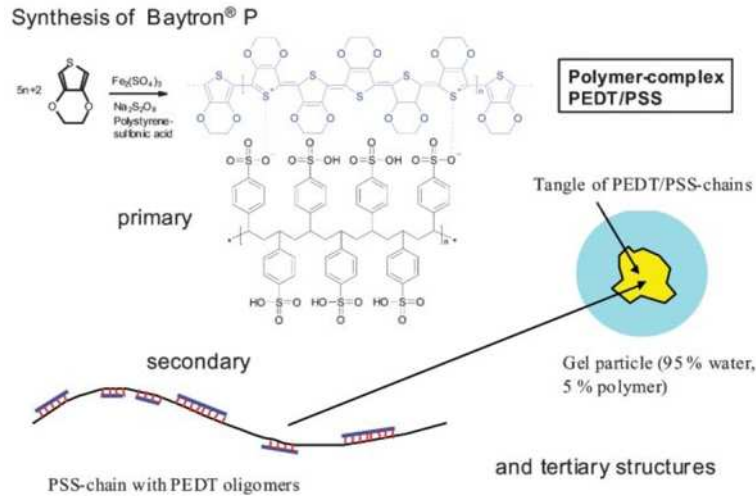


Abbildung 8.2: Synthese von Baytron P (= Clevios P) und primäre, sekundäre und tertiäre Struktur [106].

Elektronenbindungen aus, die über mehrere Einheiten delokalisiert sind. Polythiophene sind intrinsische Halbleiter mit einer Energielücke von ca. 2,5 eV. Die höchsten besetzten Orbitale dieser geordneten Strukturen werden als HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und die niedrigsten unbesetzten Orbitale als LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) bezeichnet. Durch die chemische Dotierung (oxidative Dotierung des neutralen Polymers, siehe voriger Abschnitt) wird in dem Polymer eine dauerhafte elektrische Leitfähigkeit erzeugt. Die chemische Dotierung ist in Abb. 8.1 durch positive Ladungen auf den Polymerketten gekennzeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit σ hängt von der Anzahl n der Ladungen, von der Ladung q und der Beweglichkeit μ ab. Es gilt:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu. \quad (8.1)$$

Die Beweglichkeit μ ist wiederum von der Art des Ladungsträgertransportes abhängig. Es werden zwei Arten unterschieden. Ein bandartiger Transport tritt entlang der Polymerkette auf. Dieser ist jedoch nur schwach ausgeprägt, da die Ladungsträger eines Polymers durch die kovalente Bindung der Moleküle eine Polarisierung durch ihre Umgebung erfahren und dort lokalisiert sind. Der Ladungstransport wird im Wesentlichen durch "Hüpfprozesse" (Hopping-Prozess) verursacht, indem Ladungsträger die Potentialbarriere zwischen benachbarten endlichen Polymerketten oder benachbarten Molekülen überwinden.

Der bandartige Transport tritt bei einer hohen Anzahl delokalisierten Ladungsträger auf. Die Entstehung bandartiger Energiezustände kann durch die Entwicklung der Energiezustände des Orbitals eines einzelnen Atoms bis hin zu einer hohen Anzahl von wechselwirkenden Molekülorbitalen veranschaulicht werden. Dieser Verlauf ist in Abb. 8.3

dargestellt. Das höchstenergetische p_z -Atomorbital eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms (a) spaltet bei der Wechselwirkung zweier solcher Einheiten (b) in ein nieder- und höherenergetisches Molekülorbital auf. Das niederenergetische Orbital ist ein bindendes π -Orbital, das auch als HOMO bezeichnet wird und beide Elektronen der gemeinsamen Bindung enthält, während das antibindende π^* -Orbital höherenergetisch und unbesetzt ist. Treten sehr viele Molekülorbitale miteinander in Wechselwirkung, kommt es zur Ausbildung einer Bandstruktur (e) und der Verringerung der Bandlücke durch das stetige Aufspalten der Orbitale. Dies würde bedeuten, dass Polymere mit sehr großen Kettenlängen beinahe metallischen Charakter hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit zeigen.

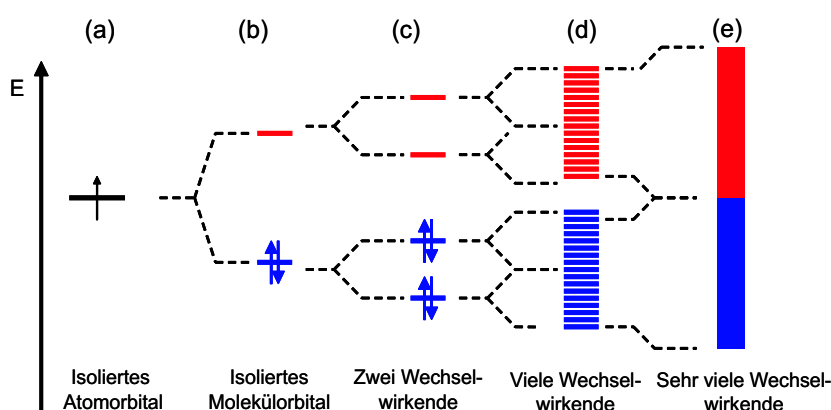


Abbildung 8.3: Übergang des energetisch höchsten Orbitals vom Atom zur Bandstruktur eines Festkörpers. (a) sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom, (b) Aufspaltung in π und π^* -Orbital und (c)-(e) schrittweiser Übergang zur Bandstruktur eines Festkörpers.

Tatsächlich ist das reine PEDOT jedoch ein schlechter Leiter und zeigt zum Teil niedrige Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-9}S/cm^2 [110]. Die Verringerung der Leitfähigkeit hat verschiedene Ursachen. Durch die Kopplung der Wellenfunktionen der π -Elektronen an Phononen kann das delokalisierte Ladungsträgersystem aufspalten, so dass sich eine Bandlücke ausbildet. Eine unterbrochene Symmetrie, die endliche Länge sowie die Unordnung von Polymerketten führen ebenfalls zu einer Herabsetzung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Leitfähigkeit lässt sich durch kleinere Abstände bzw. Verbesserung der Ordnung zwischen den Polymerketten erhöhen, wodurch der Ladungstransport erleichtert wird. Dies ist durch spezielle Beschichtungsverfahren möglich. Ein drastischer Anstieg der Leitfähigkeit um bis zu 11 Größenordnungen [110] kann durch die zusätzliche Oxidation mit speziellen Oxidationsmitteln, wie z.B. PSS, erreicht werden. Die Ursache der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch PSS kann eine erhöhte Wechselwirkung der Polymerketten, eine Konformationsänderung (Umordnung) der PEDOT-Ketten und die Bildung größerer Partikel mit steigendem Ladungsträgeraustausch zwischen den Partikeln (Hopping-Transport) sein [110]. Die temperaturabhängige Leitfähigkeit des PEDOT-PSS-Komplexes wird durch den

Hopping-Transport [111] verursacht, der die Bewegung von Ladungsträgern zwischen den Ketten und Molekülen eines Polymers beschreibt. Um durch die Potentialbarriere zwischen angrenzenden Ketten in den nächsten Zustand zu tunneln, nehmen die Ladungsträger Energie durch die Wechselwirkung mit Phononen auf. Der Beitrag des "Variable-Range-Hoppings" zur Leitfähigkeit beträgt [112]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right]. \quad (8.2)$$

Es sind σ_0 die Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur und T_0 die charakteristische Temperatur, die unter anderem von der Lokalisierungslänge und der Zustandsdichte abhängig ist. Der Faktor $\alpha = 1/(1 + D)$ ist abhängig von der Dimensionalität D des Systems. Die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von PEDOT:PSS hängt außerdem vom jeweiligen Lösungsmittel ab. In Wasser und mit zusätzlichen Leitfähigkeitsverbesserern (Sorbitol, DMSO) ist der Komplex als eindimensional zu betrachten, ohne diese Zusätze als dreidimensional [112].

8.1.2 Optische Eigenschaften des PEDOT-PSS-Komplexes

Clevios P (PEDOT:PSS) ist ein stabiler, leitfähiger und im sichtbaren Spektralbereich transparenter Polymer-Komplex. Es wird kommerziell als Lösung in geringen Konzentrationen in Wasser u.a. von der Firma H. C. Starck vertrieben. Absorptionsuntersuchungen mit einem Spektralphotometer (Typ Uvikon 820, Kontron Analytical) wurden an Clevios P durchgeführt, die 1,6 % des Festkörpers PEDOT:PSS in Wasser enthalten. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurde die Lösung zusätzlich im Verhältnis 1:10 und 1:5 in Wasser verdünnt und auf ein Glassubstrat getropft, das anschließend an Luft trocknete. Die auf diese Weise hergestellten Proben weisen eine unregelmäßige Dichteverteilung nach dem Trocknen des Tropfens auf, genügen aber dem Vergleich und der Verifizierung der Spektren mit dem von H. C. Starck bereitgestellten Referenzspektrum in Abb. 8.4. Im oberen Diagramm sind die Absorptionsspektren der beiden Verdünnungen und das Referenzspektrum von flüssigem Clevios P in einer Küvette mit 0,1 mm Dicke der Lösung im Bereich von 290 - 900 nm abgebildet. Der Polymer-Komplex zeigt geringe Absorption im sichtbaren Spektralbereich zwischen 400 nm und 800 nm. Ein Anstieg der Absorption ist sowohl oberhalb von 800 nm im infraroten Spektralbereich (IR), als auch unterhalb von 400 nm im ultravioletten Spektralbereich (UV) zu erkennen. Polystyrolsulfonat besitzt aufgrund der Benzen-Ringe Absorptionsbanden bei 224 nm und 262 nm [113], welche im Wellenlängenbereich des Spektrums nicht mehr zu sehen sind. Die Zunahme der Absorption bei $\lambda = 306$ nm und $\lambda = 362$ nm ist ein Hinweis auf eine Verunreinigung durch aromatische Verbindungen. Erwartungsgemäß nimmt die Absorption der Proben im Sichtbaren mit der

Schichtdicke zu. Die für photovoltaische Anwendungen zur Ladungsträgererzeugung notwendige effektive Absorptionsstärke im Sichtbaren weisen nur dicke Filmen auf. Da die Leitfähigkeit umgekehrt proportional von der Dicke der Polymerschicht abhängt, führt eine Erhöhung der Absorption zwar zur Anregung von Ladungsträgern, unweigerlich jedoch auch zur Abnahme der Leitfähigkeit. Lösungsvorschläge für dieses Problem werden in Abschnitt 8.3 aufgeführt.

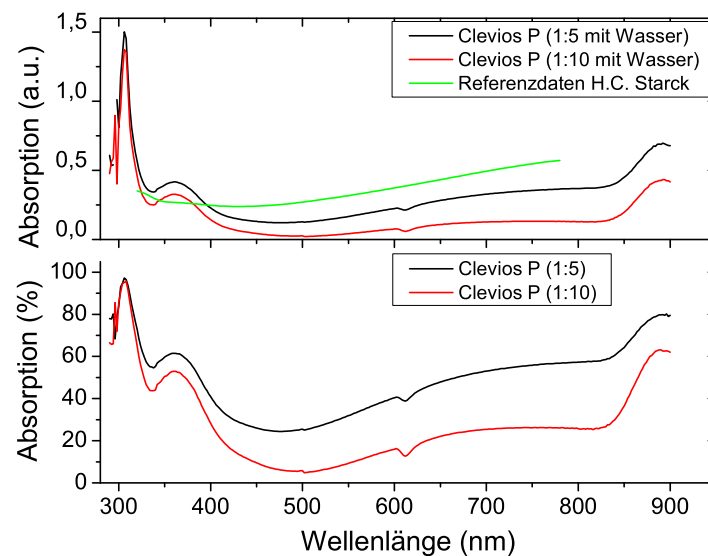


Abbildung 8.4: Absorptionsspektren von Clevios P (1,6% Feststoff in Wasser). Oben: Absorptionsspektren mit zusätzlicher Verdünnung von 1:10 und 1:5 mit Wasser und Referenzmessung der Firma H. C. Starck (in QS-Küvette, $d = 0,1$ mm). Unten: Absorption in Prozent der Verdünnungen 1:10 und 1:5 in Wasser.

8.2 Neuartige Zno-Nanodraht-basierte Polymer-Solarzelle

Auf Basis der Funktionsweise von herkömmlichen Halbleiter-Solarzellen soll das Prinzip der Solarzelle auf die Wirkungsweise der hybriden Solarzelle aus Clevios P und ZnO-Nanodrähten modifiziert und erweitert werden. Die für die Solartechnik typischen Kenngrößen, wie z.B. Konversionseffizienz und externe Quanteneffizienz, werden eingeführt. Die Resultate erster Messungen am pn-Übergang eines Polymer-Nanodraht-Komplexes werden ausführlich diskutiert und hinsichtlich der Anwendbarkeit in Solarmodulen ausgewertet.

8.2.1 Funktionsweise und Kenngrößen einer Solarzelle

Die aktive Schicht herkömmlicher Silizium-Solarzellen besteht aus n- und p-dotiertem Silizium mit einer Bandlücke E_G . In n-dotiertem Silizium liegt durch das Einbringen von Donatoratomen ein Überschuss an Elektronen vor, dadurch bildet sich im Banddiagramm (Abb. 8.5 (a)) neben Leitungs- und Valenzband ein Donatorniveau nahe des Leitungsbandes aus, welches mit schwach gebundenen Elektronen besetzt ist, die leicht in das Leitungsband angeregt werden können. Im p-dotierten Silizium dagegen liegt aufgrund der Akzeptoratome Löcher-Überschuss vor, was zur Ausbildung eines Akzeptorniveaus nahe des Valenzbandes führt. Die überschüssigen Ladungen, Elektronen im n-dotierten (n_n) und Löcher im p-dotierten Bereich (p_p), sind Majoritätsträger, deren Anzahl durch die Konzentration der Fremdatome bestimmt ist. Elektronen im p-Bereich (n_p) und Löcher im n-Bereich (p_n) sind dagegen Minoritätsladungsträger, die durch die Absorption von Photonen oder thermische Anregung entstehen können.

Beim Kontakt des p- und n-dotierten Materials entsteht ein pn-Übergang (Abb. 8.5 (b)). Die Majoritätsladungsträger diffundieren in diesen Übergang zum jeweils entgegengesetzt geladenen Bereich und hinterlassen positiv geladene Donatoren bzw. negativ geladene Akzeptoren. Im Gegensatz zu den freien Majoritätsladungsträger sind diese im Kristallgitter gebunden, so dass es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes kommt, das vom n- zum p-Bereich gerichtet ist. Die Höhe der Diffusionsströme I_n^{diff} und I_p^{diff} von Löchern in die n-Schicht und Elektronen in die p-Schicht ist anhand der folgenden Gleichungen zu bestimmen:

$$I_n^{diff} = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (8.3)$$

$$I_p^{diff} = qD_p \frac{dp}{dx}. \quad (8.4)$$

D_n und D_p sind die Diffusionskonstanten der unterschiedlich dotierten Bereiche, n und p die Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern. Der Diffusion der freien Ladungsträger folgt aufgrund des sich aufbauenden elektrischen Feldes E bis zum Einstellen eines Gleichgewichtes ein entgegengesetzt gerichtetes Driften. Die Driftströme werden bestimmt durch:

$$I_n^{drift} = q\mu_n nE \quad (8.5)$$

$$I_p^{drift} = q\mu_p pE \quad (8.6)$$

mit der Beweglichkeit $\mu_{p/n}$ der Elektronen oder Löcher. Im Gleichgewichtszustand entsteht im Bereich des p-n-Überganges eine Raumladungszone (RLZ) oder Sperrschicht. Im Bändermodell in Abb. 8.5 (b) ist dieser Vorgang durch ein Angleichen der Fermi-Niveaus gekennzeichnet. Die Valenz- bzw. Leitungsbander verschieben sich aufgrund der Raumladungen um den Betrag eU_D , U_D ist die Diffusionsspannung. Im Gleichgewichtszustand

entstehen keine resultierenden Ströme, d.h.:

$$I_{n/p}^{diff} = I_{n/p}^{drift} \quad (8.7)$$

. Für die Ladungsträgerdichten gilt im thermischen Gleichgewicht:

$$n_p p_p = p_i^2 \quad (8.8)$$

$$p_n n_n = n_i^2 \quad (8.9)$$

mit den Eigenleitungsdichten n_i und p_i . Abb. 8.5 (b) zeigt das Bändermodell eines pn-Übergangs im thermischen Gleichgewicht mit räumlich konstanter Fermienergie E_F . Im Bereich des pn-Übergangs rekombinieren p- mit n-Ladungsträger, so dass eine Verarmungszone entsteht, die aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentration hochohmig ist.

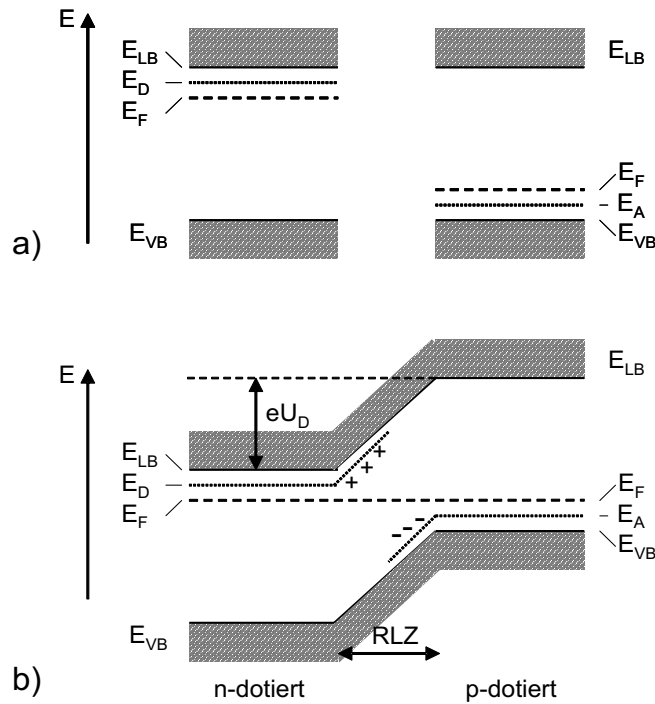


Abbildung 8.5: Schema eines p-n-Übergangs: a) Bandstruktur eines p- und n-dotierten Halbleiters mit den eingezeichneten Energieniveaus des Valenzbandes (E_{VB}), des Leitungsbandes (E_{LB}), des Donatorniveaus (E_D), Akzeptorniveaus (E_A) sowie der Fermienergie (E_F). b) pn-Übergang im thermischen Gleichgewicht unter Ausbildung einer Raumladungszone (RLZ) und einer Potentialdifferenz U_D .

Beim Anlegen einer äußeren Spannung U an die Kontakte der Solarzelle ändern sich sowohl die Potentialdifferenz der Raumladungszone um den Betrag U als auch die Ladungsträgerdichten. Drift- und Diffusionsströme kompensieren sich nicht mehr, wie dies im Fall des thermischen Gleichgewichtes geschieht. Der Driftstrom der Minoritätsladungsträger,

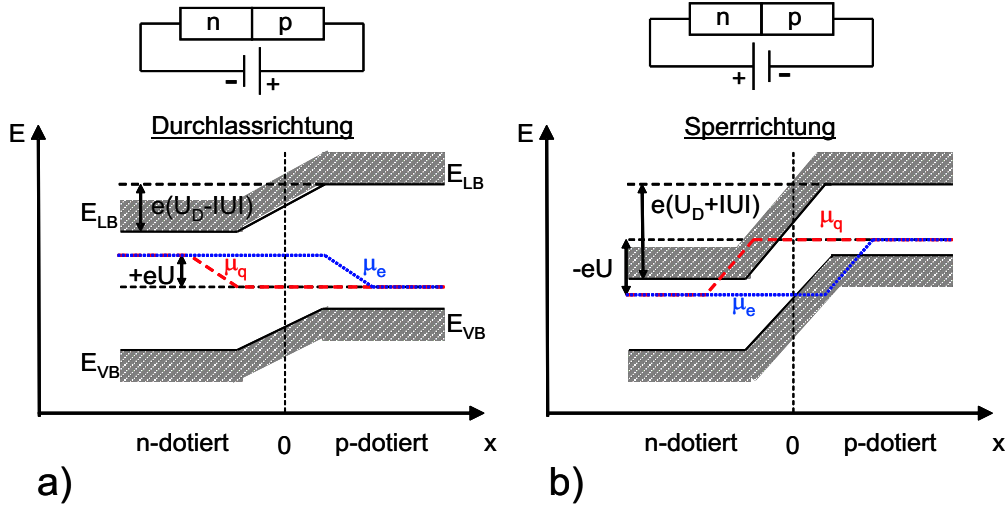


Abbildung 8.6: Bänderverlauf bei Anlegen einer Spannung an die Zelle (a) in Durchlassrichtung und (b) in Sperrrichtung.

also die Bewegung von Elektronen im p-Bereich in den n-Bereich und analog der Löcher in den p-Bereich, wird Generationsstrom genannt, da durch thermische Aktivierung fortwährend diese Ladungsträger erzeugt werden. Die Änderung der Minoritätsladungsträgerdichten am Rand der Raumladungszone bei x_n und x_p beträgt:

$$p_n(x_n) = p_{n0} \exp\left(\frac{U}{U_T}\right) \quad (8.10)$$

$$n_p(-x_p) = n_{p0} \exp\left(\frac{U}{U_T}\right) \quad (8.11)$$

mit der Thermospannung $U_T = kT/q$, so dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt:

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 \exp\left(\frac{U}{U_T}\right). \quad (8.12)$$

Das Verhalten des pn-Übergangs beim Anlegen einer äußeren Spannung in Durchlass und Sperrrichtung ist in Abb. 8.6 skizziert. In Durchlassrichtung ($U > 0$) verringert sich die Diffusionsspannung um den Betrag U . Majoritätsladungsträger werden in die Raumladungszone injiziert und diffundieren als Elektronen vom n- in den p-Bereich bzw. als Löcher vom p- in den n-Bereich. Dieser Strom wird Rekombinationsstrom genannt, da die Elektronen/Löcher nach der Diffusion mit den dort vorhandenen Löchern/Elektronen rekombinieren. Die RLZ wird schmaler, was zum Absinken des durch die RLZ verursachten Widerstandes führt. Der Diffusionsstrom überwiegt den Driftstrom. Beim Anlegen einer negativen Spannung in Sperrrichtung kommt es zur Diffusion von Ladungsträgern aus der Raumladungszone heraus, die Diffusionsspannung nimmt um den Betrag U zu. Daraufhin

verbreitert sich die Raumladungszone, der Widerstand wird vergrößert und infolge dessen der Stromfluss blockiert. Ein geringer Sperrstrom entsteht jedoch dadurch, dass Minoritätsträger in die Raumladungszone gelangen und durch das elektrische Feld durch diese hindurch gezogen werden.

Die Kennlinie eines pn-Übergangs beschreibt die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Diode oder Solarzelle. Im ersten Schritt soll die Solarzelle ohne Beleuchtung betrachtet werden, so dass eine einfache Dioden-Kennlinie vorliegt. Die ideale Diode besteht aus zwei Betriebszuständen. Ist $U_D > 0$ liegt ein Kurzschluss vor, Strom kann ungehindert fließen. In Sperrichtung mit $U_D < 0$ erfolgt kein Stromfluss. Da die ideale Diode in der Praxis nicht existiert und für mathematische Betrachtungen ungeeignet ist, wird das Modell einer idealisierten Diode nach Shockley betrachtet. Die idealisierte Diode im Dunkelbetrieb wird durch die Shockley-Gleichung beschrieben [114]:

$$I(U) = I_S \exp\left(\frac{eU}{kT} - 1\right) = I_S \exp\left(\frac{U}{U_T} - 1\right) \quad (8.13)$$

wobei I_S der Sättigungssperrstrom ist. Die Gültigkeit des Verlaufs der Kennlinie setzt folgende Annahmen voraus:

- Der p-n-Übergang ist abrupt, d.h. es erfolgt eine stufenartige Änderung der Ladungsträgerdichten in der Mitte der RLZ, und die Dotierungskonzentrationen sind konstant.
- Die gesamte Spannung fällt über der Raumladungszone ab und nicht in den neutralen Zonen, was jedoch bei hohen Spannungen durchaus zu einer Verringerung des Diodenstromes führt.
- Die Ströme in der Raumladungszone sind konstant, d.h. Generation und Rekombination in der RLZ sind vernachlässigbar.
- Die Injektion von Minoritätsladungsträgern sei schwach, da bei hohen Injektionen der Strom langsamer mit zunehmender Spannung ansteigt.

Der Verlauf der Shockley-Kennlinie im Vergleich zu einer realen Kennlinie ist in Abb. 8.7 zu sehen. Die oben genannten Vereinfachungen des Shockley-Modells müssen für die Charakterisierung einer realen Diode modifiziert werden. Einen großen Einfluss auf den Anstieg der Kennlinie im Durchlassbereich hat beispielsweise ein serieller Widerstand, der durch den Widerstand von Kontakten, Kabeln und dem inneren Widerstand der Materialien verursacht wird. Die ideale Diode hat ab der Schwellspannung U_{T_0} einen sehr steilen Anstieg. Der serielle Widerstand R_S , auch Bahnwiderstand genannt, flacht diesen Verlauf annähernd um den Verlauf der Widerstandskennlinie ab. Ein Rekombinationsstrom kann

bei kleinen Strömen v.a. in Siliziumdioden den Diffusionsstrom überwiegen. Im Verlauf der Kennlinie äußert sich dies im niedrigen Strombereich durch eine ebenfalls flachere Steigung. Der Rekombinationsstrom wirkt dem Diffusionsstrom entgegen, da durch Rekombination von Ladungsträgern in der RLZ diese dem Stromtransport nicht mehr zu Verfügung stehen. Sperrseitig erhöht sich der Sperrstrom einer realen Diode durch dessen Temperaturabhängigkeit. Das Auftreten einer Durchbruchspannung U_{BR} hat mehrere Ursachen. Ein Tunneldurchbruch kann entstehen, wenn bei hoher angelegter Rückwärtsspannung die Barriere in der Raumladungszone sehr steil und dünn wird, was ein Tunneln der Ladungsträger durch die Barriere möglich macht. Zu einem Lawinendurchbruch kommt es durch Stoßionisationen, die ein lawinenartiges Ansteigen des Stromes verursachen.

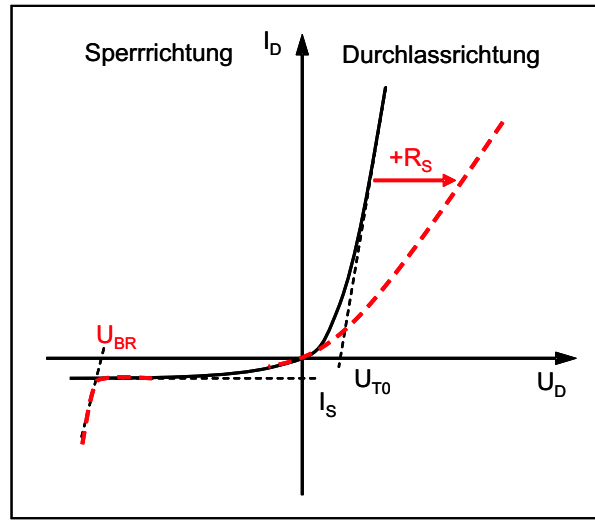


Abbildung 8.7: Skizze des Verlaufs einer idealisierten Shockley-Diodenkennlinie (schwarz) mit Sperrstrom I_S und Schwellspannung U_{T0} und einer realen Kennlinie mit Einfluss eines seriellen Widerstandes R_s und Auftreten einer Durchbruchspannung U_{BR} .

Durch Zufuhr von Energie in Form von Photonen mit $\hbar\omega \geq E_G$ werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Da die Rekombinationszeit der Exzitonen sehr kurz ist, müssen diese in der Raumladungszone oder innerhalb eines Bereichs, der ihrer möglichen Diffusionslänge entspricht, davon entfernt gebildet werden. Sie sind dann in der Lage, die Raumladungszone zu überwinden und durch das elektrische Feld weiter in den entgegengesetzt geladenen Bereich zu den Kontakten transportiert zu werden. Gleichung 8.13 wird durch den Photostrom I_{PH} erweitert:

$$I(U) = I_S \exp\left(\frac{eU}{kT} - 1\right) - I_{PH}. \quad (8.14)$$

Die Strom-Spannungskennlinie einer unbeleuchteten und beleuchteten Solarzelle ist in Abb. 8.8 skizziert. Der gekennzeichnete Kurzschlussstrom I_{sc} entspricht dem Photostrom I_{PH} , die Leerlaufspannung V_{oc} liegt an den Kontakten an, wenn kein Strom durch die

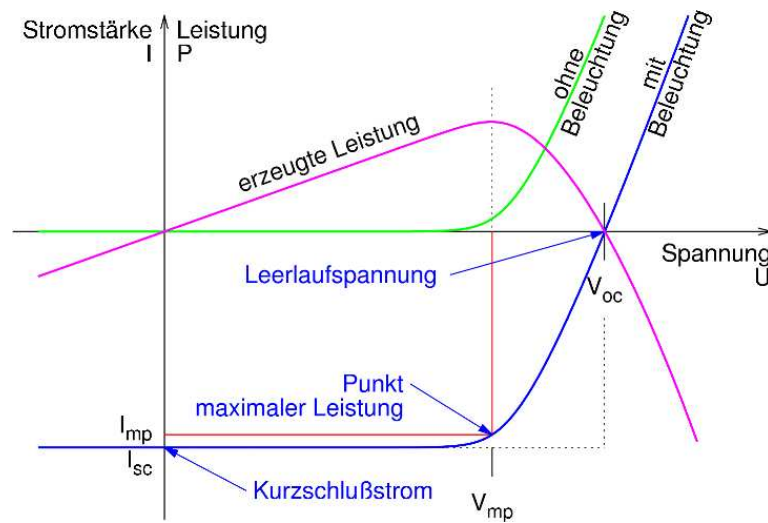


Abbildung 8.8: Strom-Spannungskennlinie einer beleuchteten und unbeleuchteten Solarzelle mit gekennzeichneteter Leerlaufspannung V_{oc} und Kurzschlussstrom I_{sc} der Solarzelle. Die maximale Leistung der Zelle ist durch die Spannung V_{mp} und den Strom I_{mp} gegeben.

Zelle fließt und ergibt sich durch Umstellen von Gleichung 8.14. Der Punkt maximaler Leistung auf der Kennlinie der Solarzelle kann aus dem Produkt von Spannung (V_{mp}) und photogeneriertem Strom (I_{mp}) ermittelt werden, für den die Leistungsentnahme einen maximalen Wert annimmt. Anstatt dieses Wertes wird meist der Füllfaktor (FF) einer Zelle angegeben, der aus diesen Größen bestimmt wird:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}. \quad (8.15)$$

Der Füllfaktor kann durch unterschiedliche Verlustmechanismen verringert werden. Dazu zählen [111]:

- Das Auftreten einer Gegendiode aufgrund schlechter Ladungsträgerselektivität der Elektroden/Kontakte. Das beeinflusst die Krümmung der U-I-Kennlinie v.a. im Bereich positiver angelegter Spannung und negativen gemessenen Stromes im Diagramm (auch 4. Quadrant genannt).
- Hohe Serienwiderstände (siehe Gleichung 8.18) führen zu einer Abflachung der Kennlinie im 4. Quadranten, so dass der Wert von I_{sc} abnimmt aber V_{oc} gleich bleibt.
- Niedrige Parallelwiderstände führen zu einer Abnahme von V_{oc} und damit auch zur Abnahme des FF.

Der Wirkungsgrad (η) gibt das Verhältnis von der maximalen erzeugten Leistung der Zelle

zur eingestrahltten Lichtleistung an:

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{licht}} = \frac{FF \cdot V_{oc} I_{sc}}{P_{licht}}. \quad (8.16)$$

Der Wirkungsgrad der Solarzelle wird auch als Konversionseffizienz bezeichnet. Der maximale Kurzschlussstrom einer idealen Solarzelle, d.h. ohne Einbezug von Verlusten, unter Beleuchtung mit dem Sonnenspektrum kann aus dem Spektrum und der Bandlücke des Halbleitermaterials berechnet werden. Das Sonnenspektrum unter Laborbedingungen kann durch Solarsimulatoren mit einem Air-Mass-Filter 1,5 G, was einem nachgestellten Einfallswinkel von ca. 48 % gegenüber dem Zenit entspricht, und einer Beleuchtungsstärke von 100 mW/cm² nachempfunden werden. Der Einfluss eines seriellen Widerstandes R_S auf den Verlauf der idealen Kennlinie eines pn-Überganges wurde bereits diskutiert. Durch den Einfluss eines parallelen Widerstands wird die Kennlinie proportional zum Strom zu höheren positiven Strömen verschoben.

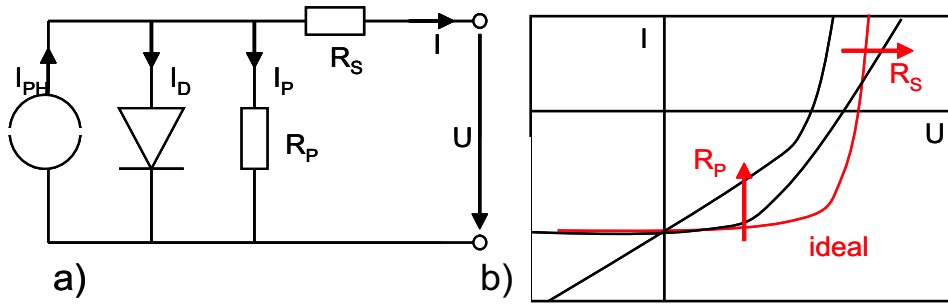


Abbildung 8.9: (a) Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Serien- und Parallelwiderstand (R_S , R_P). Einfluss der Widerstände auf die ideale Kennlinie nach Shockley.

Abb. 8.9 (a) zeigt das Ersatzschaltbild einer realen Diode und (b) die Einflüsse der entsprechenden Widerstände auf die Kennlinie. Der Einfluss der Widerstände führt zu einer Verringerung des Füllfaktors FF . Serien- und Parallelwiderstand können in die Gleichung der Kennlinie integriert werden [115]:

$$I = I_S \left[\exp \left(\frac{e(U - R_S I)}{kT} \right) - 1 \right] + \frac{U - R_S I}{R_P} - I_{PH}. \quad (8.17)$$

Ein Serienwiderstand wird durch Verluste der Leiterbahnen, Kontakten, durch Verbindungen zwischen einzelnen Zellen oder den unterschiedlichen Materialien von Solarkomplexen hervorgerufen und beträgt [115]:

$$R_S \approx \left(\left[\frac{dI}{dU} \right]_{U=V_{oc}} \right)^{-1}. \quad (8.18)$$

Ein Parallelwiderstand wird beispielsweise durch Kurzschlüsse des pn-Überganges am Rand der Solarzelle verursacht und beträgt [115]:

$$R_P \approx \left(\left[\frac{dI}{dU} \right]_{U=0V} \right)^{-1} - R_S. \quad (8.19)$$

Der Serienwiderstand lässt sich graphisch im Kennlinienverlauf durch die Steigung in V_{oc} , der Parallelwiderstand durch die Steigung der Geraden in I_{sc} an die Kennlinie bestimmen. Eine weitere wichtige Größe, die oft zur Charakterisierung einer Solarzelle hinzugezogen wird, ist die externe Quantenausbeute (External Quantum Efficiency, EQE). Diese Kenngröße beschreibt die Effizienz der Umwandlung von Lichtquanten in elektrischen Strom und wird durch das Verhältnis aus generierten Ladungsträgern zu einfallenden Photonen bestimmt [115]:

$$EQE(\lambda) = \frac{dn_e(\lambda)}{dn_{PH}(\lambda)}. \quad (8.20)$$

Experimentell lässt sich dieser Wert bestimmen, indem die Wellenlängen des Sonnenspektrums über die aktive Zone der Solarzelle variiert werden und der dadurch in der Zelle erzeugte Strom in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen wird.

8.2.2 Funktionsweise der Polymer-Solarzelle mit ZnO-Nanodrähten

In herkömmlichen Halbleiter-Solarzellen, wie z.B. Silizium-Solarzellen, werden durch Absorption von Photonen im Material aufgrund einer Exzitonenbindungsenergie nahe der thermischen Energie kT instantan freie Ladungsträger, Elektronen und Löcher, generiert. In Polymeren führt eine Absorption von Photonen mit $\hbar\omega \geq E_G$ zur Anregung von Elektronen vom HOMO in das LUMO des Polymers. Dabei bilden sich jedoch gebundene Elektronen-Loch-Paare (Frenkel-Exzitonen) mit Bindungsenergien von einigen hundert meV aus. Sie sind durch Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden und rekombinieren miteinander. Die Lokalisierung der Ladungsträger im Polymer durch die kovalente Bindung der Moleküle verursacht zwar eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit, die Absorptionskoeffizienten bei der Anregung von Frenkel-Exzitonen nehmen mitunter jedoch sehr hohe Werte an. Frenkel-Exzitonen können aufgrund der hohen Bindungsenergien durch große elektrische Felder in freie Ladungsträger getrennt werden. Das elektrische Feld einer Solarzelle reicht jedoch nicht aus, um hohe Quantenausbeuten der feldinduzierten Exzitonentrennung zu erreichen. Aus diesem Grund werden Donator-Akzeptor-Übergänge realisiert. Durch einen Heteroübergang mit einem zusätzlichen Material können außerdem die geringen Diffusionslängen der Exzitonen im Polymer umgangen werden, wenn der Komplex im gesamten aktiven Volumen geringe Abstände zwischen dem Ort der Photonenabsorption und der Ladungsträgerbildung bietet. Dies minimiert Verluste durch die Rekombination von Exzitonen. Das Akzeptor-Material in Form von ZnO-Nanodrähten

garantiert dies durch die dichte Anordnung von ZnO-Nanodrähten, die vom Donator-Material umgeben sind. In beiden Gebieten, dem p-leitenden Polymer und den n-leitenden ZnO-Nanodrähten stehen den Ladungsträgern somit geschlossene Perkolationspfade zum jeweiligen Kontakt zur Verfügung.

Die Konversion von Licht in einen fließenden Strom kann in mehrere Schritte unterteilt werden:

- **Absorption von Photonen und Bildung von Exzitonen:** Zur Absorption eines großen Teils des Solarspektrums ist eine Bandlücke von unter 1,1 eV (1100 nm) notwendig, dies entspricht einer Absorption von etwa 77 % der Sonnenstrahlung auf der Erde. Die meisten Polymere, wie z.B. PEDOT:PSS, besitzen eine Bandlücke von 2,0 eV (600 nm), so dass die Absorption eingeschränkt ist [116]. Aufgrund der geringen Ladungsträgermobilität und Diffusionslänge ist eine geringe Schichtdicke des Polymers erforderlich, dies setzt aber die Absorption herab. Zusätzliche Verluste treten durch Reflexion an der Oberfläche auf, die ggf. durch spezielle Beschichtungen minimiert werden können.
- **Exzitonendiffusion:** Damit Exzitonen vom Ort der Erzeugung zum Ort der Ladungstrennung gelangen können, muss die Diffusionslänge der Dicke der leitenden Schicht entsprechen, die wiederum dick genug zur effizienten Absorption sein muss. Auch bei geringen Diffusionslängen kann dies durch den Komplex mit ZnO-Nanostrukturen gewährleistet sein. Verlustprozesse können in Form der Rekombination (strahlend, strahlungslos) der Exzitonen stattfinden.
- **Ladungstrennung:** Ladungstrennung findet an den Grenzflächen aus Metall und organischem Halbleiter statt, an Defekten und Materialien unterschiedlicher Elektronenaffinität oder Ionisierungsenergie. Während die Ladungstrennung durch Defekte und den Kontakt mit Metallen zum Verlust führt, können aufgrund der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien von ZnO und dem Polymer Ladungen getrennt werden, wobei ZnO Elektronen aufnimmt, Löcher im Polymer verbleiben.
- **Ladungstransport:** Der Ladungstransport vom ZnO bzw. Polymer zu den Kontakten ist wiederum abhängig von der Diffusionslänge. Die "treibende" Kraft der Ladungsträger ist der Gradient der Fermienergien der Leitungsbänder bzw. Valenzbänder. Transportverluste treten durch Rekombination der Ladungsträger auf, im ZnO v.a. an Verunreinigungen.
- **Ladungstransfer in Elektroden/Kontakten:** Auch beim Kontakt des Polymers/ZnO mit Metallkontakten kommt es zur Angleichung der Fermikanten der

Materialien, wobei sich ein Ohmscher Kontakt ausbildet. Unter Umständen kann je nach Elektrodenmaterial auch ein Schottky-Kontakt auftreten [117, 116]. Durch Rekombination von Ladungsträgern an den Kontakten oder Barrieren zum Elektrodenmaterial können Verluste auftreten.

Die im Folgenden untersuchte hybride Solarzelle setzt sich aus dem p-leitendem Polymer PEDOT:PSS (Clevios P) und n-leitenden Halbleiternanodrähten aus ZnO zusammen. ZnO-Nanodrähte bieten aufgrund ihres geringen Durchmessers und der im Vergleich dazu großen Länge eine hohe Kontaktfläche zum Polymer zur Ausbildung eines pn-Überganges und zur Exzitonenrennung- und diffusion an. Ladungsträger werden im Polymer Clevios P durch Photonen angeregt. Die gebildeten Exzitonen gelangen durch den Bandkantenunterschied von 0,9 eV vom HOMO (3,3 eV) des Polymers in das Leitungsband von ZnO (4,2 eV). In Abb. 8.10 (a) ist das Bänderdiagramm des Komplexes aus Clevios P und ZnO-Nanodrähten skizziert. Das Polymer ist mit Leitsilber kontaktiert (4,3 eV), die ZnO-Nanodrähte befinden sich auf einem nanokristallinen ZnO-Film, der flächig durch einen dünnen Film flouordotiertes Zinnoxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$, FTO, 4,9 eV) kontaktiert ist. Aufgrund der energetischen Lage der Kontakte kann an der Zelle ein Strom abgegriffen werden, der durch Erzeugung von Ladungsträgern durch Absorption von Photonen oder durch das Anlegen einer äußeren Spannung fließt. Abb. 8.10 (b) zeigt die Transmissionsspektren einer 150nm dicken ITO-Schicht (Indium Tin Oxide, Indiumzinnoxid) und einer 750nm dicken FTO-Schicht im Vergleich zum Sonnenspektrum. Die Transmission von FTO beträgt 70 - 80 % im Sichtbaren und ist damit um ca. 10 % geringer als die Transmission von ITO. Beide Materialien besitzen eine Cut-Off-Wellenlänge von ca. 350nm. Der Transmissionsbereich deckt somit das Sonnenspektrum ab. Die Austrittsarbeiten von ITO ($\approx 4,8 \text{ eV}$) und FTO ($\approx 4,9 \text{ eV}$) sind ähnlich. FTO, das ähnlich gute optische Eigenschaften wie ITO besitzt, wird vor allem wegen der geringeren Kosten bevorzugt als Elektrodenmaterial eingesetzt. Der Flächenwiderstand von FTO ist zudem etwas niedriger als der eines ITO-Films [118].

8.2.3 Herstellung der Proben

ZnO-Nanodrähte wurden mit dem Elektrodepositionsverfahren, das in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, von Dr. R. Tena-Zaera am "Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est", Frankreich, hergestellt. Genaue Angaben zu den Prozessparametern sind [47, 119] zu entnehmen. Der Aufbau der verwendeten Substrate ist in Abb. 8.11 skizziert. Ein kommerziell erworbenes Glassubstrat mit einer Schicht $\text{SnO}_2\text{:F}$ ($10\Omega/\text{sq}$) wurde mit einer Pufferschicht aus ZnO-Nanokristallen beschichtet und anschließend mit ZnO-Nanodrähten bewachsen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 8.12 zeigen (a) die Draufsicht und (b) den Querschnitt einer auf diese Weise hergestellten Probe. Der Durchmesser der Nanodrähte beträgt etwa 100 nm, ihre Länge durchschnittlich $1,5 \mu\text{m}$. Die Drähte sind

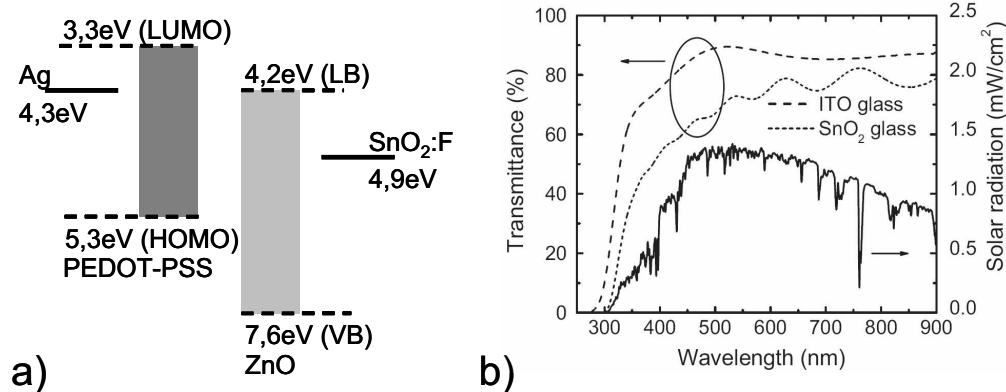


Abbildung 8.10: (a) Banddiagramm der Polymer-ZnO-Solarzelle. (b) Vergleich der Transmission einer ITO und SnO₂:F Schicht, sowie des Sonnenspektrums [118].

aufgrund der Pufferschicht nicht senkrecht zum Substrat angeordnet, was jedoch aufgrund zusätzlicher Perkulationspfade von Vorteil sein kann.

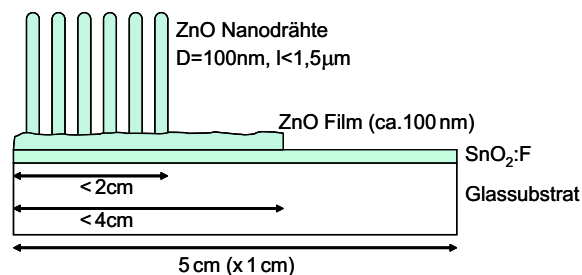


Abbildung 8.11: Skizze der ZnO-Nanodrähte mit leitender Schicht auf einem Glassubstrat.

Die Beschichtung der Proben mit Clevios P geschah durch einfaches Auftropfen (Drop-Coating) auf die Oberfläche. Anschließend trocknete die Lösung an Luft. Durch dieses unkontrollierte Auftragen kam es zu Variationen in der Schichtdicke und deren Homogenität.

Von der Firma H.C. Starck wurden unterschiedliche Lösungen zur Verfügung gestellt, die im Verlauf der Arbeit untersucht worden sind:

- Lösung 1: Clevios P, $\approx 1,6\%$ Feststoff in Wasser,
- Lösung 2: Clevios P + DMSO, $\approx 1,6\%$ Feststoff in Wasser, $\approx 5\%$ DMSO,
- Lösung 3: Clevios PH 500, $\approx 1\%$ Feststoff in Wasser.

Eine zusätzliche Verdünnung dieser Lösungen in Wasser ist an entsprechender Stelle im

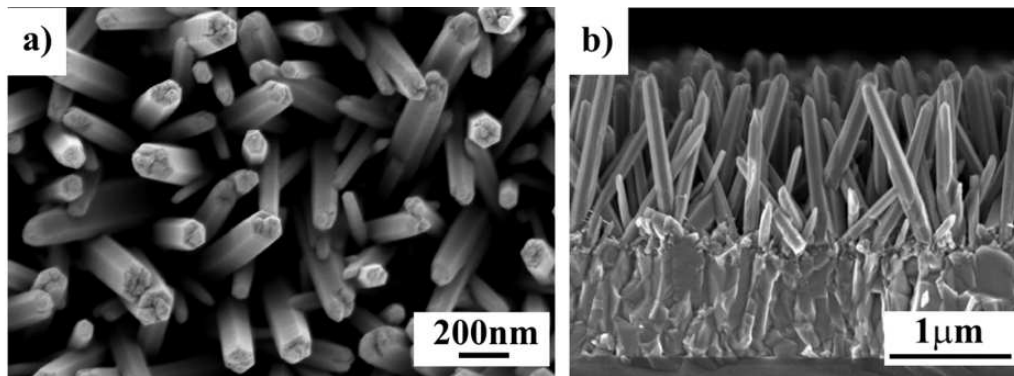


Abbildung 8.12: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanodrähten auf einer ZnO- und leitenden-Schicht auf einem Glassubstrat. (a) Draufsicht der Drähte mit $D \approx 100 \text{ nm}$, (b) Seitenansicht der bis zu $1,5 \mu\text{m}$ langen Drähte.

Text angegeben.

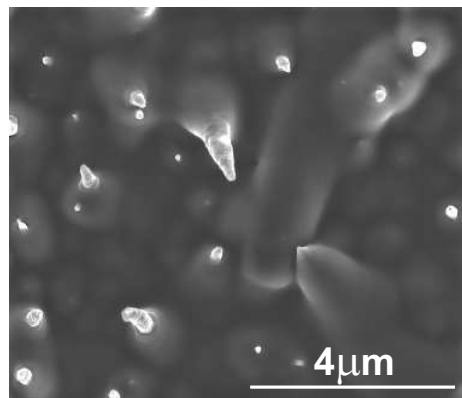


Abbildung 8.13: REM-Aufnahme von in PEDOT:PSS eingebetteten ZnO-Nanodrähten.

Abb. 8.13 zeigt die REM-Aufnahme einer ZnO-Nanodraht-Probe, die durch eine Spray-Technik mit dem PEDOT:PSS-Komplex beschichtet wurde. Diese Aufnahme wurde von T. Voss et al. der Universität Bremen zur Verfügung gestellt. PEDOT:PSS zeigt eine geringe Adhäsion zu den ZnO-Nanodrähten, wodurch die Beschichtung durch ein Spin-Coating-Verfahren schwierig ist. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Spitzen einiger Nanostrukturen aus der Polymerschicht ragen. Dies kann eine Injektion von Ladungsträgern durch die Anode begünstigen. Bei der Auswertung der Strom-Spannungscharakteristik wird dieses Phänomen später berücksichtigt.

8.2.4 Charakterisierung des pn-Übergangs

Das Ersatzschaltbild zur Bestimmung der U-I-Kennlinie des Solarmoduls ist in Abb. 8.14 dargestellt. Als Spannungsquelle dient ein Elektrometer der Firma Rohde und Schwarz (Typ NGM 35/1). Spannung und Strom des Schaltkreises werden durch Multimeter bestimmt. Das leitende Polymer und der FTO-Film wurden zur Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien des pn-Überganges mit Leitsilber kontaktiert. Wie bereits diskutiert wurde, haben sowohl parallele als auch serielle Widerstände einen Einfluss auf das Erscheinungsbild der U-I-Kennlinie. Die möglichen Ursachen sollen bezogen auf die vorliegende Schaltung kurz zusammengefasst werden:

- Serienwiderstand: Ohmsche Widerstände der Leiterbahnen (Kabel, Kontakte), der Komponenten der Solarzelle und des FTO-Films.
- Parallelwiderstand: Kurzschlüsse des pn-Überganges an den Elektroden.

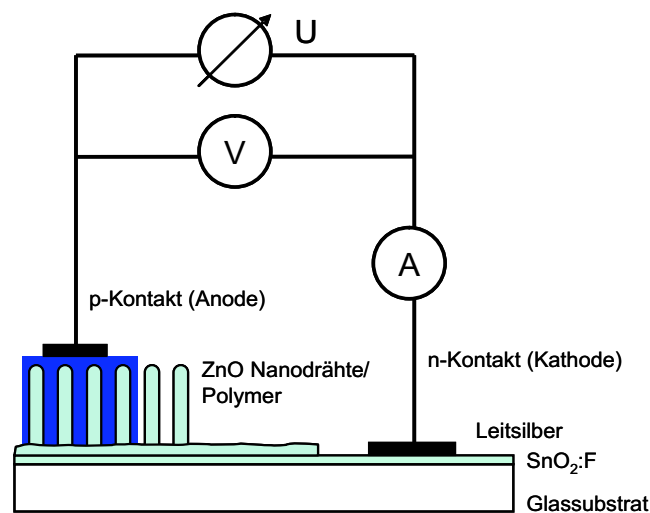


Abbildung 8.14: Schaltbild zur Bestimmung der U-I-Kennlinien des Solarmoduls.

Abb. 8.15 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristiken, die für Clevios P, Clevios P mit Leitfähigkeitsverbesserer DMSO und Clevios PH 500 gemessen wurden. Die angelegte Spannung wurde im Bereich von -3 V bis maximal 6 V erhöht. Ab 7 V trat eine Zerstörung der Silberleitkontakte auf der Polymerschicht auf. Die Lösungen zeigen den typischen Verlauf der Kennlinie eines pn-Übergangs. Bei negativ angelegter Spannung tritt ein geringer Sperrstrom der Minoritätsladungsträger auf, der mit zunehmender Spannung gering zunimmt. In Durchlassrichtung zeigen die Kennlinien von Clevios P und Clevios PH500-Lösung ab einer Spannung von ca. 2 V einen beinahe identischen Verlauf aufgrund eines ähnlichen seriellen Widerstands, der den Anstieg der Kennlinie ab 2 V dominiert.

Unterhalb von 2 V zeigt Clevios PH 500 einen steileren Anstieg als Clevios P. Der pn-Übergang von Clevios P + DMSO und der ZnO-Nanodrähte zeigt eine wesentlich bessere Leitfähigkeit durch den Zusatz von DMSO, wodurch sich die generierten Ströme erhöhten.

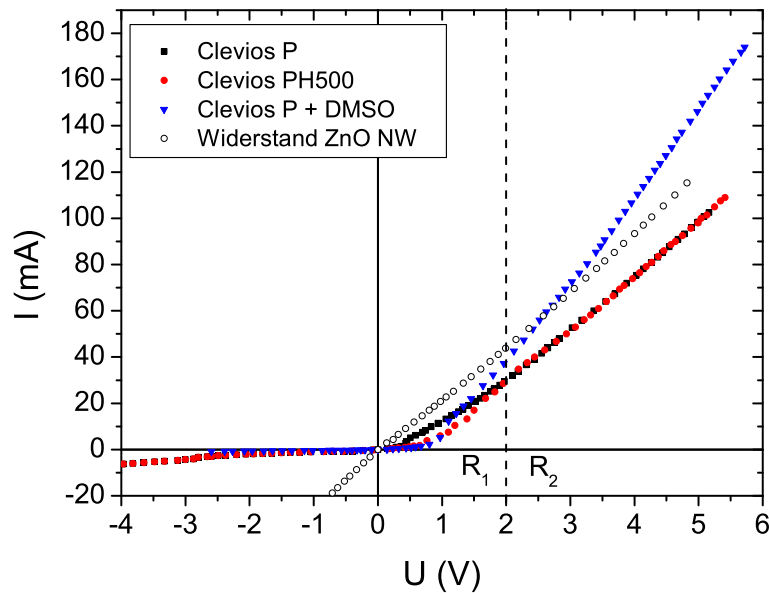


Abbildung 8.15: Vergleich der U - I -Kennlinien (pn-Übergang) unterschiedlicher Lösungen von Clevios P.

Der Verlauf dieser Kennlinie zeigt ebenfalls spannungsabhängige Anstiege der Widerstände, deren Unterschied jedoch schwächer ausgeprägt ist als im Verlauf der anderen Lösungen. Die Schwellspannungen U_{T0} , die durch lineare Anpassung im Bereich bis 2 V an die Kurven als Schnittpunkt zur Spannungsachse bestimmt worden sind, sowie die Widerstände unterhalb einer Spannung von 2 V (R_1) und oberhalb von 2 V (R_2) sind für die drei Lösungen tabellarisch zusammengefasst:

	Clevios P	Clevios PH500	Clevios P + DMSO
U_{T0} (V)	0,25	0,65	0,74
R_1 (Ω)	59,85	48,11	32,76
R_2 (Ω)	43,32	42,95	26,88

Das Solarmodul mit Clevios P besitzt die niedrigste Schwellspannung und den höchsten Widerstand im gesamten Spannungsbereich. Der Einsatz von Clevios PH500 verringert vor allem den Widerstand im Bereich niedriger angelegter Spannung, welcher sich dann

aber an den Wert des Komplexes mit Clevios P annähert. Der mit Clevios P + DMSO beschichtete Bereich zeigt die größte Schwellspannung, der Zusatz von DMSO erhöht zudem die Leitfähigkeit des Systems, so dass maximale Stromwerte gemessen werden konnten. Um den spannungsabhängigen Verlauf der Kennlinien näher zu erörtern und die Ursachen dafür festzustellen, wurden die Widerstände der Polymerlösungen auf der FTO-Schicht und der reinen ZnO-Nanodrähte bestimmt.

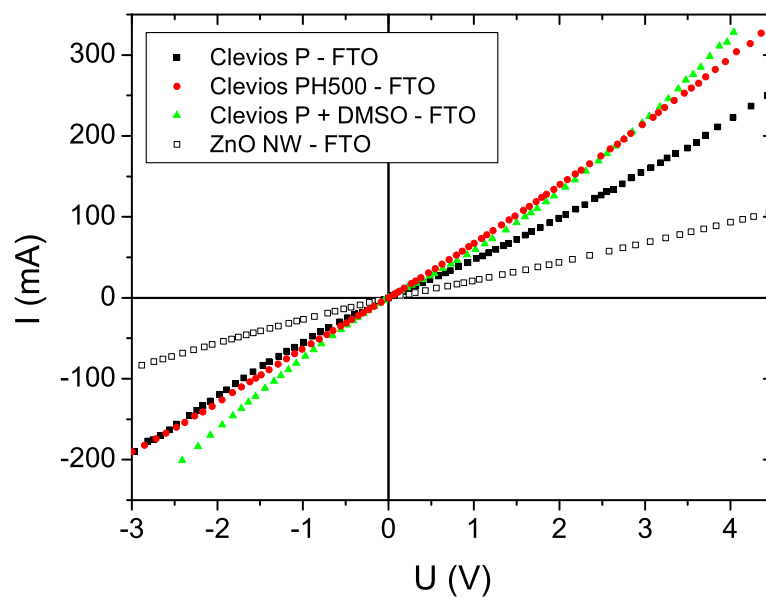


Abbildung 8.16: U-I-Kennlinien (Widerstand) der Clevios P Lösungen und der ZnO-Nanodrähte im Vergleich.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien, die in einem Bereich von -3V bis ca. 5V gemessen wurden, sind in Abb. 8.16 zu sehen. Neben den Kennlinien der drei Polymerlösungen wurde auch der Widerstand der Nanodrähte durch direkte Leitsilber-Kontaktierung auf der Probe zum FTO-Kontakt gemessen. Im Bereich zwischen 1,5V und 2V kommt es vor allem bei der Polymerlösung Clevios P und Clevios P + DMSO zu einem steileren linearen Anstieg im positiven Zweig der Kennlinie. Für die drei Lösungen wurden die Kurven im Bereich (0 - 2) V und ab 2 V bis zur maximal eingestellten Spannung linear angepasst und aus der Steigung der jeweilige Widerstand bestimmt. Die gemessenen Widerstände der drei Lösungen und des ZnO-Nanodraht-Kontaktes für die entsprechenden Spannungsbereiche betragen:

	Clevios P	Clevios PH500	Clevios P + DMSO	ZnO NW
R_1 (Ω) (bis 2V)	20,63	14,6	16	46,18
R_2 (Ω) (ab 2V)	16,11	12,55	10,16	39,42
ΔR (Ω)	4,52	2,05	5,84	6,76

Die in den Kennlinien der pn-Übergänge auftretende Spannungsabhängigkeit spiegelt sich im Verlauf dieser Graphen wider. Clevios P zeigt den höchsten Widerstand in beiden Spannungsbereichen. Der Widerstand der Clevios PH-Lösung ist geringer und zeigt nur einen geringen Unterschied in den Widerständen der beiden Spannungsbereiche. Der Zusatz von DMSO führt zu einem Anstieg der Leitfähigkeit. Die Differenzen der Widerstände von Clevios P und Clevios P + DMSO unterscheiden sich offenbar von der Differenz des Clevios PH500. Die Ursache für die verschiedenen Differenzen von Clevios P und Clevios PH500 kann in den beiden auftretenden Transportmechanismen und den Kettenlängen der Polymere liegen. Clevios P und Clevios P + DMSO weisen gleiche Kettenlängen ihrer Moleküle auf, die beiden Lösungen unterscheiden sich lediglich in der Zugabe des Leitfähigkeitverbesserers DMSO. Daher sind ihre Differenzen ähnlich hoch, während der Widerstand durch die Zugabe von DMSO wesentlich geringer ist als in der reinen Clevios P Lösung. Clevios PH500 zeigt im Bereich unter 2V einen geringeren Widerstand, im Bereich über 2V einen höheren. Die Kettenlänge des Polymers in Clevios PH500 ist vermutlich größer als die von Clevios P. Dadurch kann bei niedrigen angelegten Spannungen der Bandtransport entlang der Molekülkette des Polymers eine stärkere Rolle spielen. In der Kennlinie dominiert jedoch mit zunehmender externer Spannung der Phonon-unterstützte "Hopping"-Transport, so dass es zum Angleich der Steigungen kommt. Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Polymer-basierten Solarzelle kann bisher formal nicht beschrieben werden. Die Ursachen einer Spannungsabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien von Polymeren wird ausführlich in [120, 121] behandelt. Neben dem typischen "Hopping"-Transport der lokalisierten Ladungsträger des Polymers kann es innerhalb des Polymers aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit, die zudem für negative und positive Ladungen unterschiedlich hoch sein kann, zur Ausbildung von Raumladungszonen kommen. Dies wird außerdem durch Ladungsträgerfallen in Form von Störstellen begünstigt und beeinflusst den resultierenden Strom. Sowohl Serien- als auch Parallelwiderstände der U-I-Kennlinien werden davon beeinflusst. Nicht nur innerhalb des Polymers sondern auch an den Elektroden kann ein spannungsabhängiger Transportprozess erfolgen. Dabei werden Ladungen nicht nur durch die Elektrode in das Polymer injiziert, sie können gleichzeitig auch in einem entgegengesetzten Prozess bei genügend hoher Energie durch die Potentialbarriere an der Grenzfläche von Polymer und Elektrode tunneln.

Das Diagramm in Abb. 8.16 enthält neben den Kennlinien der Polymerlösungen die

Widerstands-Kennlinie der ZnO-Nanodrähte. Diese soll nun in die Diskussion einbezogen werden. In Abb. 8.15 ist bereits deren Verlauf eingezeichnet und es zeigt sich, dass die Kennlinien der pn-Übergänge von ZnO mit Clevios P und ZnO mit Clevios PH500 vor allem vom Widerstand der ZnO-Nanodrähte beeinflusst werden. Es ist zu berücksichtigen, dass der Verlauf der Kennlinien der pn-Übergänge zwar durch die Spannungsabhängigkeit der Polymere beeinflusst wird, diese zeigen im Vergleich zu den ZnO-Nanodrähten jedoch einen sehr geringen Widerstand. Die Werte in der obigen Tabelle spiegeln die Eigenschaften des gesamten untersuchten Systems wider, d.h. die Widerstände der Polymerlösung, der Kontakte und Leiterbahnen fließen in die angegebenen Messwerte ein. Die ZnO-Nanodrähte besitzen im Spannungsbereich bis ca. 2V einen Widerstand von 46,18 Ω , über 2 V einen Widerstand von 39,42 Ω , so dass sich eine Differenz von 6,76 Ω ergibt. Auch bei der Angabe dieser Werte muss berücksichtigt werden, dass ein Anteil analog zum Polymer-Widerstand durch die Silberleitkontakte und Leiterbahnen verursacht wird. Eine Spannungsabhängigkeit ist auch für die Widerstände der ZnO-Drähte zu beobachten. Eine Diskussion der Einflüsse in einem leitenden konjugierten Polymer wie Clevios P wurde bereits durchgeführt. Für ZnO-Nanodrähten treten ähnliche Ursachen auf. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der ZnO-Nanodrähte ist um einige Größenordnungen höher als die der Polymere. In den Veröffentlichungen [119, 12] finden sich verschiedene Angaben, in deren Größenordnung sich auch die in den Messungen benutzten ZnO-Nanodrähte befinden. Bei Donatordichten von $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ beträgt die Ladungsträgermobilität wenige $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, der Effekt der Bildung von Raumladungszonen sollte aufgrund der Mobilität eher gering sein, das Auftreten von Ladungsträgerfallen aufgrund von Verunreinigungen und Störstellen kann die U-I-Kennlinien jedoch stark beeinflussen. An den Elektroden kann ein spannungsabhängiger Transport durch Tunnelprozesse oder einer Injektion von Ladungsträgern durch die Anode erfolgen, falls der Polymer-Film nicht die gesamten Nanodraht-Spitzen bedeckt (siehe Abb. 8.13).

Abschließend wird der Einfluss der möglichen Kontaktmaterialien der Kathode untersucht. Die Spannung des Elektrometers wird zwischen dem Kontakt auf Clevios P + DMSO mit ZnO-Nanodrähten und der FTO-Schicht bzw. dem ZnO-Film angelegt und die U-I-Kennlinien des jeweiligen pn-Übergangs aufgenommen. Die Kennlinien sind in Abb. 8.17 dargestellt. Die Widerstände wurden durch den Anstieg einer an den linearen Bereich der U-I-Kennlinien angepassten Geraden bestimmt. Die Graphen der Kontaktierungen auf dem FTO- und ZnO-Film wurden über den gesamten positiven Messbereich linear gefittet. Dies führt zu folgenden Resultaten für die Widerstände und Schwellspannungen:

	ZnO-Film	FTO-Film
$U_{T0}(V)$	0,39	0,36
$R (\Omega)$	22,48	27,94

Der Stromfluss durch den Kontakt auf dem ZnO-Film wird durch einen geringeren Widerstand und damit besserer Leitfähigkeit begünstigt. Während die Schwellspannungen der Kennlinien nur einen geringen Unterschied aufweisen, zeigt der FTO-Film niedrigere Stromwerte aufgrund des Einflusses eines höheren seriellen Widerstandes. Diese Tatsache ließe sich für zukünftige Solarzellenmodule zu Nutze machen, indem statt der FTO-Schicht ein dotierter ZnO-Film als Elektrode benutzt wird. Bereits Meier et al. [122, 123] untersuchten die Eigenschaften von leitenden ZnO-Filmen als Elektrode in Solarmodulen. ZnO erfüllt ebenso wie FTO die Grundvoraussetzungen für den Einsatz als transparent leitende Schicht. Es ist ein Material hoher optischer Transparenz, Leitfähigkeit und Lichtstreuungseigenschaft.

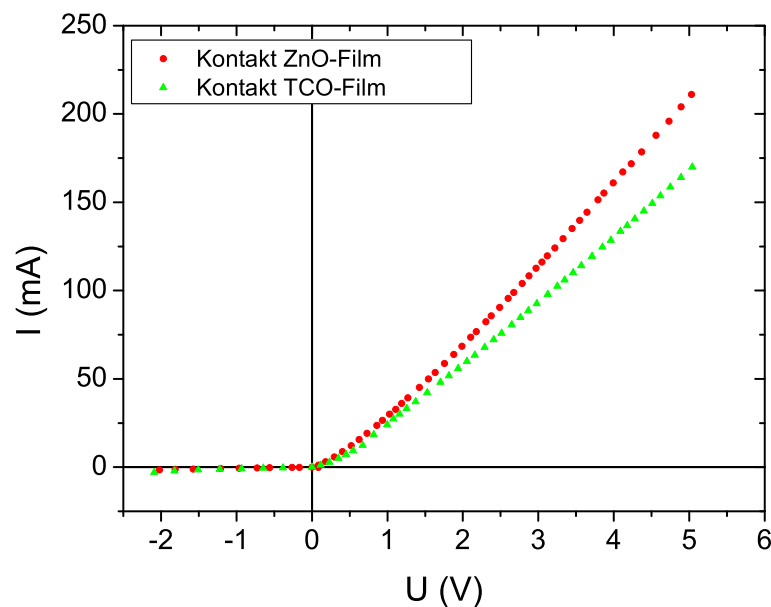


Abbildung 8.17: U-I-Kennlinie des pn-Überganges aus Clevios P + DMSO und ZnO-Nanodrähten mit unterschiedlichen Kontaktierungen auf dem Substrat.

8.3 Ausblick

Die in diesem Kapitel bisher vorgestellten Ergebnisse sollten dem grundsätzlichen Verständnis der hybriden Solarzelle dienen, und die Realisierbarkeit und das Potential der Solarzelle aus p-leitendem Polymer und n-leitenden ZnO-Nanodrähten bestätigen. Eine Untersuchung der Proben unter Beleuchtung brachte bisher keine Ergebnisse, d.h. die

Erzeugung eines Photostroms konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ursachen hierfür sind vor allem die Absorptionseigenschaften des Polymers Clevios P, die sich als nicht ideal erwiesen. Die auf die Probe aufgetragenen Polymer-Schichten waren zu dünn um eine nennenswert hohe Absorption zu erzielen. Eine ausreichende Absorption im Sichtbaren ist nur durch eine dicke Schicht möglich, dies setzt jedoch die Leitfähigkeit der Polymere deutlich herab.

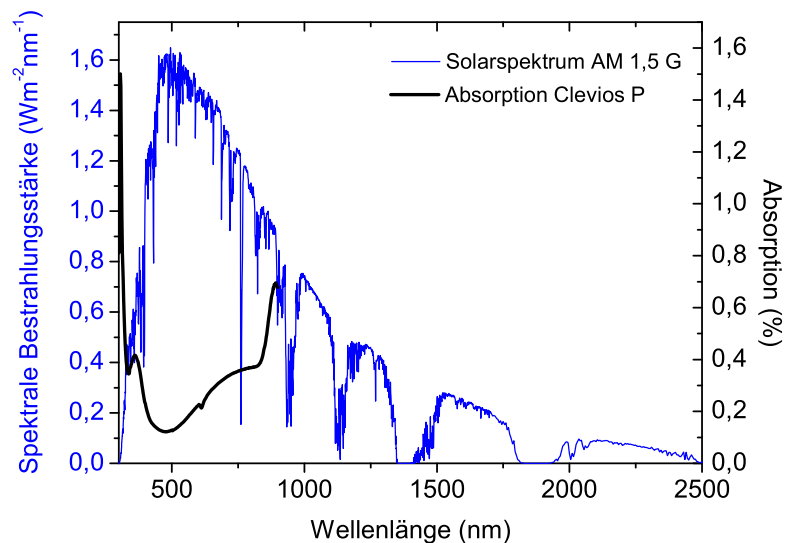


Abbildung 8.18: Solarspektrum nach internationalem Standard ASTM G-173 (ISO 9845-1, 1992) mit Filter AM1.5 Global und das Absorptionsspektrum von Clevios P, das zusätzlich 1:5 mit Wasser verdünnt wurde, im direkten Vergleich.

Das Absorptionsspektrum des Polymers und des Sonnenspektrums nach internationalem Standard sind in Diagramm 8.18 abgebildet. Die Absorption von Clevios P steigt erst ab einer Wellenlänge von 800 nm an, die Absorption im Maximum des Sonnenspektrums ist gering. Eine Anpassung der Eigenschaften des Polymers an die Anforderungen einer effizienten Solarzelle ist daher zwingend erforderlich. Es bleibt daher zu untersuchen, ob zusätzliche Dotierungen oder andere chemische Modifizierungen die Absorptionseigenschaften ohne einen Verlust der Leitfähigkeit ändern können. Alternativ können Farbstoffe als absorbierendes Medium in den Komplex integriert oder ein alternatives Polymer mit besseren optischen Eigenschaften gewählt werden. Hinsichtlich der Leitfähigkeit der verwendeten Polymere lässt sich eine Optimierung durch andere Leitfähigkeitsverbesserer erzielen. Es ist bereits nachgewiesen worden, dass der Zusatz von Ethylenglycol die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS im Vergleich zu DMSO um 40 % erhöht [124].

Bezüglich der n-leitenden Schicht, d.h. der ZnO-Nanodrähte, ist ebenfalls eine Optimierung möglich. Die Größe der verwendeten Nanodrähte hat direkten Einfluss auf deren Leitfähigkeit, wie in Abb. 8.19 zu sehen ist. In [125] wurden U-I-Kennlinien zur Charakterisierung neuartiger UV-Dioden bestimmt. Die Tatsache, dass der Widerstand der Diodenkennlinien (B), (C) und (D) aufgrund des verringerten Drahtdurchmesser abnimmt, ist auch in der photovoltaischen Anwendung der Solarzelle nützlich. Eine Verringerung des Radius der Nanodrähte bis hin zur Größenordnung des Exzitonen-Bohr-Radius (< 5 nm, [126]) verursacht ein starkes Confinement der Ladungsträger aufgrund von Quanteneffekten. Dadurch sind sowohl die elektrischen als auch die optischen Eigenschaften durch Veränderung der Bandlücke möglich [43]. Die Kontrolle der Länge der ZnO-Nanodrähte kann gezielt auf die Absorptionsanforderung und die Diffusionslänge der Ladungsträger des Polymers angepasst werden. Während des Einbettens der ZnO-Nanodrähte in das Polymer muss darauf geachtet werden, dass die Drähte vollkommen bedeckt sind, um einen direkten Kontakt zur Anode zu vermeiden. Desweiteren sollte untersucht werden, ob die hohe Absorption von ZnO im ultravioletten Spektralbereich (ca. 3,37 eV) einen Einfluss auf die Effizienz des Solarzellenmoduls hat. In Solarzellen, die auf einem Materialkomplex aus Polymeren und nanoporösem Titandioxid (TiO_2) beruhen, wurde unter Beleuchtung mit dem Sonnenspektrum (AM 1,5G) aufgrund der ebenfalls hohen UV-Absorption ($E_G = 3,1$ eV) das Auftreten einer Gegendiode beobachtet, die die Effizienz wesentlich herabgesetzt hat [127].

Die Verwendung eines ZnO-Filmes als leitende Elektrode der Solarzelle stellt eine gute Alternative zu den herkömmlichen FTO- und ITO-Schichten dar. Die Anforderungen an transparent leitende Schichten, wie z.B. hohe Transmission im Sichtbaren und hohe Leitfähigkeit, werden von ZnO-Filmen erfüllt. Darüber hinaus verfügen die Filme über enormes Lichtstreu- bzw. Lichteinfangpotential [122]. Eine Dotierung von ZnO mit Indium (In) oder Aluminium (Al) erhöht die Ladungsträgerkonzentration im Material, so dass diese vergleichbar mit denen von $\text{SnO}_2\text{:F}$ oder $\text{SnO}_2\text{:In}$ (ITO) werden [128]. Die in [128] veröffentlichten Eigenschaften, Ladungsträgerkonzentration n_e , Ladungsträgerbeweglichkeit μ und spezifischer Widerstand ρ mit einer Dotantenkonzentration c_{Dot} , unterschiedlicher TCO-Systeme sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	ZnO:In	ZnO:Al	$\text{SnO}_2\text{:F}$	$\text{SnO}_2\text{:In}$
n_e (cm^{-3})	$6,2 \times 10^{20}$	$8,5 \times 10^{20}$	$3,3 \times 10^{20}$	$1,2 \times 10^{21}$
μ (cm^2/Vs)	11	25	32	45
ρ (Ωcm)	$8,7 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
c_{Dot} (at. %)	0,6	2,2	-	3,2

Die Proben wurden mit unterschiedlichen Methoden hergestellt (siehe [128]). ZnO:X-Schichten können durch neuartige Verfahren, wie dem reaktiven Magnetronspattern

(RMFMS) [128] oder der chemischen Dampfphasendeposition bei niedrigen Drücken (LP-CVD) [122], hergestellt werden. Die Vorteile beider Herstellungsmethoden liegen in den hohen Depositionsraten, der Möglichkeit großflächigen Wachstums, niedriger Prozesstemperaturen und der Herstellung qualitativ hochwertiger Filme begründet. Im Gegensatz zu ITO- oder FTO-Beschichtungen ist eine Massenfertigung verknüpft mit niedrigen Herstellungskosten möglich.

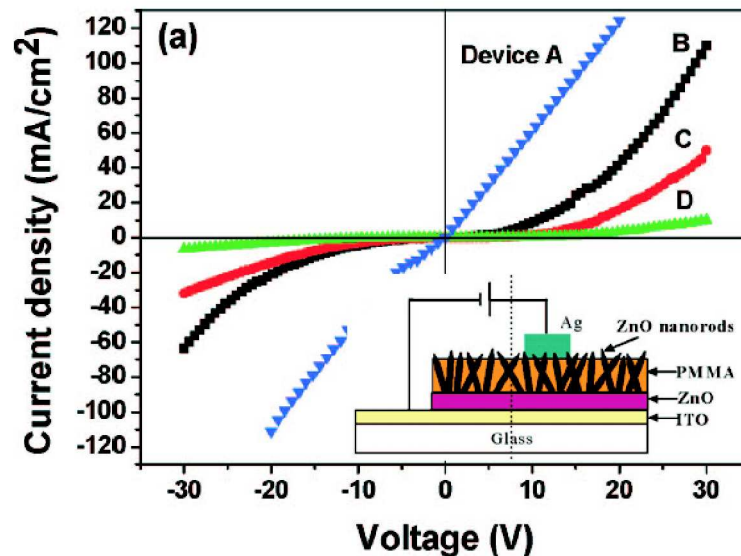


Abbildung 8.19: U-I-Kennlinien eines pn-Überganges aus einem Polymer und ZnO-Nanodrähten unterschiedlichen Durchmessers. (A) $D = 100 \text{ nm}$, (B) $D = 200 \text{ nm}$, (C) $D = 300 \text{ nm}$ und (D) $D = 400 \text{ nm}$ [125].

Die Aussicht auf effiziente hybride Solarzellen durch die Implementierung von ZnO-Nanodrähten klingt vielversprechend, bedarf aber weiterhin grundlegender Forschung und Entwicklung. Die Rekord-Effizienz von monokristallinen Silizium-Solarzellen oder Konzentrator-Zellen werden diese hybriden Module sicherlich nicht erreichen. Sie erweitern jedoch das Spektrum an nutzbaren Solarzellen-Modulen. Die wesentlichen Vorteile dieser Technologie sind die mögliche Flexibilität auf Substraten sowie ihre kostengünstigen Herstellungsmethoden.

9 Zusammenfassung

Nanostrukturen des II-VI-Halbleiters Zinkoxid versprechen für die Zukunft die Erschließung innovativer Anwendungsfelder. Aufgrund der Photolumineszenz und Lasertätigkeit im UV ist ein Einsatz als miniaturisierte Lichtquelle oder aktives Lasermaterial möglich. Zum detaillierten Verständnis der optischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten wurde in enger Zusammenarbeit mit der Universität Bremen die Photolumineszenz einzelner Strukturen und des Nanodrahtensembles analysiert und verglichen. Dies erfolgte in Abhängigkeit der Anregungsdichte und der Proben temperatur. Die exzitonische Emission trägt wesentlich zur bandkantennahen Photolumineszenz bei. Das ZnO-Nanodrahtensemble weist eine Laserschwelle von 500 kW/cm^2 bei Raumtemperatur auf. Den Photolumineszenzspektren wurden die einzelnen Exzitonenprozesse zugeordnet. Dominante D^0X -Linien des donatorgebundenen Exzitons und dessen Phononenrepliken wurden bei tiefen Temperaturen beobachtet und nehmen mit steigender Temperatur ab. Das freie A-Exziton mit Phononenrepliken und das B-Exziton erscheinen bei zunehmender Temperatur im Spektrum und weisen auf eine gute optische Qualität der Drähte hin. Die Spektren des Ensembles und einzelner Strukturen zeigen vergleichend nur eine geringe Variation in den Linienbreiten der Peaks, da aufgrund der Mittelung über mehrere Strukturen unterschiedlicher kristalliner Qualität, Durchmesser und Form eine inhomogene Verbreiterung der Spektren auftritt. Bei hinreichend kleiner Variation dieser Eigenschaften können aus den Messungen am Ensemble durchaus Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Strukturen gezogen werden. Da ZnO-Nanodrähte in lateraler Richtung zu einem starken Einschluss von Photonen neigen, sind sie mit Durchmessern im Bereich der eingestrahnten Wellenlänge gute und verlustarme Wellenleiter. Diese Eigenschaft lässt sich zur Realisierung optischer Schalter oder Sensoren nutzen. In dieser Arbeit wird allerdings sukzessiv der Einsatz der Drähte in Evaneszenzfeldsensoren erörtert. Dazu werden ZnO-Nanodrähte mit Durchmessern unterhalb der eingestrahnten Wellenlänge betrachtet, da in diesem Fall ein großer Teil des Lichtes als evaneszente Welle außerhalb des Drahtes geführt werden kann. Simulationen am einzelnen ZnO-Draht und Arrays belegen, dass die Nanostrukturen ein hohes evaneszentes Feld ausbilden, falls ihr Durchmesser kleiner ist als die eingestrahlte Wellenlänge. Eindringtiefe und Amplitude des evaneszenten Feldes wurden für unterschiedliche Wellenlängen, die den Molekülübergängen relevanter Gase entsprechen, berechnet. Es zeigten sich charakteristische Durchmesser für den Single-Mode-Betrieb sowie für eine maximale evaneszente Feldamplitude. Diese Werte hängen von der eingestrahnten Wellenlänge ab und nehmen bei Verschiebung ins langwelligere rote Spektrum zu. Eindringtiefe und Feldamplitude sind wesentliche Kenngrößen einer effektiven evaneszenten Wechselwirkung. Im geordne-

ten Array aus Nanodrähten interagieren die Felder aneinandergrenzender Nanodrähte und verschieben den Single-Mode-Betrieb zu höheren Drahtdurchmessern, die Wellenleitung in sehr kleinen Strukturen wird stabilisiert und die Größe der Feldamplitude beeinflusst. Theoretisch zeigt sich ein hohes Anwendungspotential hinsichtlich der Ausnutzung der wellenleitenden Eigenschaften in neuartigen Evaneszenzfeldsensoren oder Beschichtungen von Multireflexions- und ATR-Elementen. Die Wellenleitungseigenschaften wurden praktisch mit Hilfe optischer Mikroskopie und Mikromanipulation nachgewiesen. Die Führung von sichtbarem Licht in ZnO-Drähten mit Durchmessern von ca. $1\mu\text{m}$ war durch das Einkoppeln in die hexagonalen Endflächen der Drähte möglich. Das am gegenüberliegenden Ende emittierte Licht, dessen Wellenlänge unterhalb des Drahtdurchmesser lag, wies eine hohe Intensität auf. Im Gegensatz zu dieser stabilen Wellenleitung in Drähten hoher kristalliner Qualität wurden Verluste an kristallinen Defekten durch das Auftreten von strahlenden Moden beobachtet. Evaneszente Kopplung zwischen ZnO-Drähten trat beim Aneinanderlegen zweier Strukturen in Abhängigkeit ihrer Kontaktfläche auf. Aufgrund des Durchmesser-Wellenlängen-Verhältnisses ist die evaneszente Kopplung jedoch gering. Auf Grundlage dieser Untersuchungen sollen in Zukunft Nanodraht-beschichtete Evaneszenzfeldsensoren realisiert werden, die die Vergrößerung der mit dem umgebenden Medium wechselwirkenden Oberfläche und die Erhöhung des evaneszenten Feldes ausnutzen.

Während der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Analyse der optischen Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte liegt, wurde im letzten Teil die Implementierung von Nanostrukturen in hybriden Solarzellen diskutiert und erste Ergebnisse der Charakterisierung des Materialkomplexes aus p-leitendem Polymer (Clevios P) und ZnO-Nanodrähten vorgestellt. Ein dem klassischen p-n-Übergang ähnliches Verhalten dieses Solarzellentyps konnte für unterschiedliche Derivate des Clevios P-Polymers charakterisiert werden und zeigt vor allem eine Verbesserung der Funktionalität durch Zugabe des Leitfähigkeitsverbesserers DMSO. Da die Absorption dünner Filme von Clevios P im Sichtbaren sehr gering ist, konnte keine Solarkennlinie unter Beleuchtung gemessen werden. In Zukunft sind daher zur Optimierung des Moduls eine chemische Modifizierung des Polymers zur Erhöhung der Absorption im Sichtbaren oder ein Zusatz von Farbstoffen, die schrittweise Optimierung des Drahtdurchmesser hinsichtlich Leitfähigkeit und Perkulationspfaden sowie der Einsatz besser leitender Filme als Elektroden notwendig.

Literaturverzeichnis

- [1] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo und P. Yang. *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. Science*, **292**(8), 1897–1899, 2001.
- [2] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang und R. J. Saykally. *Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides. J. Phys. Chem. B*, **107**, 8816–8828, 2003.
- [3] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag. *Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter. Physik Journal*, **1**, 33–38, 2006.
- [4] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830, 2002.
- [5] T.-J. Hsueh, Y.-W. Chen, S.-J. Chang, S.-F. Wang, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, T.-S. Lin und I.-C. Chen. *ZnO nanowire-based CO sensors prepared on patterned ZnO:Ga/SiO₂/Si templates. Sensors and Actuators B*, **125**, 498–503, 2007.
- [6] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li und C. L. Lin. *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. Appl. Phys. Lett.*, **84**(18), 3654–3656, 2004.
- [7] Z. Fan und J. G. Lu. *Gate-refreshable nanowire chemical sensors. Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123510, 2005.
- [8] D. J. Sirbully, A. R. Tao, M. Law, R. Fan und P. Yang. *Multi-functional nanowire evanescent wave optical sensors. Adv. Mater.*, **19**(1), 61–66, 2007.
- [9] L. Tong, J. Lou, and E. Mazur. *Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides. Optics Express*, **12**(6), 1025–1035, 2004.
- [10] W. J. E. Beek, M. M. Wienk und R. A. J. Janssen. *Hybrid solar cells from regio-regular Polythiophene and ZnO nanoparticles. Adv. Func. Mater.*, **16**, 1112–1116, 2006.

- [11] W. J. E. Beek, M. M. Wienk und R. A. J. Janssen. *Hybrid polymer solar cells based on zinc oxide. J. Mater. Chem.*, **15**, 2985–2988, 2005.
- [12] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally und P. Yang. *Nanowire dye-sensitized solar cells. Nature*, **4**, 455–459, 2005.
- [13] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp und M. J. Pellin. *ZnO Nanotube based dye-sensitized solar cells. Nano Letters*, **7**, 2183–2187, 2007.
- [14] A. Barnett, D. Kirkpatrick, C. B. Honsberg, D. Moore, M. Wanlass, K. Emery, R. Schwartz, D. Carlson, S. Bowden, D. Aiken, A. Gray, S. Kurtz, L. Kazmerski, T. Moriarty, M. Steiner, J. Gray, T. Davenport, R. Buelow, L. Takacs, N. Shatz, J. Bortz, O. Jani, K. Goossen, F. Kiamilev, A. Doolittle, I. Ferguson, B. Unger, G. Schmidt, E. Christensen und D. Salzman. *Milestones toward 50% efficient solar cell modules. Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conf., Milan, Italy*, Seiten 95–100, 2007.
- [15] Landolt-Börnstein. *Zno in II-VI and I-VII compounds: Semimagnetic Compounds*. Bd. Group III, Vol. 41, Subvolume B, Supplement to III/17b Kap. Semiconductors, Springer Verlag, 2001.
- [16] Z. L. Wang. *Nanostructures of Zinc Oxide. Materials Today*, **7**(6), 26–33, 2004.
- [17] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, und A. V. Rodina. *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. phys. stat. sol. (b)*, **241**(2), 231–260, 2004.
- [18] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. K. Meyer und A. Waag. *Zinkoxid - Ein alter, neuer Halbleiter. Physik Journal*, **5**(1), 33–39, 2006.
- [19] C. Klingshirn und H. Haug. *Optical properties of highly excited direct gap semiconductors. Phys. Rep.*, **70**(1), 315–398, 1981.
- [20] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics, second edition*. Springer Verlag, 2005.
- [21] L. Bergmann und C. Schäfer. *Festkörperphysik*. Berlin, de Gruyter, 1992.
- [22] J. I. Pankove. *Optical Processes in semiconductors*. London, Prentice-Hall, 1971.
- [23] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, 2005.
- [24] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer Verlag, 1995.

- [25] P. Y. Yu und M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer Verlag, 2001.
- [26] L. Wischmeier. *ZnO-Nanodrähte: Optische Eigenschaften und Ladungsträgerdynamik*. Dissertation, Universität Bremen, 2007.
- [27] Y. Varshni. *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. *Physica*, **34**, 149, 1967.
- [28] J.J. Hopfield. *In Proc. 7th Int. Conf. Phys. Semicond. Paris*, **725**, 8816–8828, 1965.
- [29] P. Loose, M. Rosenzweig und M. Wöhlecke. *Multi-functional nanowire evanescent wave optical sensors*. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **75**, 137, 1976.
- [30] C.H. Park, S. B. Zhang und S.-H. Wei. *Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective*. *Phys. Rev. B*, **66**, 073202, 2002.
- [31] F. Reuss, C. Kirchner, Th. Gruber, R. Kling, S. Maschek, W. Limmer, A. Waag und P. Ziemann. *Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO*. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3385, 2004.
- [32] R. S. Wagner und W. C. Ellis. *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth*. *Appl. Phys. Lett.*, **4**(5), 89–90, 1964.
- [33] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, Romgrui He und H.-J. Choi. *Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties*. *Adv. funct. mater.*, **12**(5), 323–331, 2002.
- [34] L. Vayssieres. *Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions*. *Adv. Mater.*, **15**(5), 464–466, 2003.
- [35] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist und A. Hagfeldt. *Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO*. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3350–3352, 2001.
- [36] S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z. Zhang, N. W. Emanetoglu und Y. Lu. *Selective MOCVD growth of ZnO nanotips*. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **2**(1), 50–54, 2003.
- [37] T. Terasako und S. Shirakata. *ZnO nanowires grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition using ZnCl₂ and H₂O as source materials and their growth mechanisms*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1410–1413, 2005.

- [38] A. Rahm, M. Lorenz, T. Nobis, G. Zimmermann, M. Grundmann, B. Fuhrmann und F. Syrowatka. *Pulsed-laser deposition and characterization of ZnO nanowires with regular lateral arrangement. Appl. Phys. A*, **88**, 31–34, 2007.
- [39] B. Postels, A. Bakin, H.-H. Wehmann, M. Suleiman, T. Weimann, P. Hinze und A. Waag. *Electrodeposition of ZnO nanorods for device application. Appl. Phys. A*, **91**(4), 595–599, 2008.
- [40] A. A. Prince, G. V. Raynor und D. S. Evans. *Phase diagrams of ternary gold alloys*. Institute of Materials London, 1990.
- [41] Hollemann und Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1985.
- [42] R. Hauschild. *ZnO-Nanosäulen als Laseremitter*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2006.
- [43] S. Börner. *Synthese und Charakterisierung von ZnO Nanodrähten*. Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, 2004.
- [44] T. Voss, C. Bekeny, L. Wischmeier, H. Gafsi, S. Börner, W. Schade, A. C. Mofor, A. Bakin, and A. Waag. *Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires. Appl. Phys. Lett.*, **89**, 182107, 2006.
- [45] L. Wischmeier, T. Voss, S. Börner, and W. Schade. *Comparison of the optical properties of as-grown ensembles and single ZnO nanowires. Appl. Phys. A*, **84**, 111–116, 2006.
- [46] L. Wischmeier, C. Bekeny, T. Voss, S. Börner, and W. Schade. *Optical properties of single ZnO nanowires. phys. stat. sol. b*, **243**(4), 919–923, 2006.
- [47] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément. *Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer. Thin Solid Films*, **515**, 8553–8557, 2007.
- [48] Y. Tang, L. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, B. Li, Z. Jia und L. Xu. *Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates. Electrochem. Comm.*, **9**, 289–292, 2007.
- [49] B. Cao, Y. Li, G. Duan und W. Cai. *Growth of ZnO nanoneedle arrays with strong ultraviolet emissions by an electrochemical deposition method. Crystal Growth and Design*, **6**(5), 1091–1095, 2006.

- [50] Y.F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato und K.J. Koumoto. *Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties. J. Crystal Growth*, **286**, 445–450, 2006.
- [51] Z.H. Gu und T.Z. Fahidy. *Electrochemical deposition of ZnO thin films on tin-coated glasses. J. Electrochem. Soc.*, **146**, 156–159, 1999.
- [52] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks und R. P. H. Chang. *Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions. Chem. Mater.*, **17**, 1001–1006, 2005.
- [53] M. Kreye, B. Postels, H.-H. Wehmann, D. Fuhrmann, A. Hangleiter und A. Waag. *Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials. Phys. Stat. Sol. (c)*, **3**, 992–996, 2006.
- [54] D. E. Williams. *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. Sensors and Actuators B*, **57**, 1–16, 1999.
- [55] N. Barsan und U. Weimar. *Conduction model of metal oxide gas sensors. Journal of Electroceramics*, **7**, 143–167, 2001.
- [56] N. J. Harrick. *Internal Reflection Spectroscopy*. Wiley & Sons Inc, 1967.
- [57] G. G. Huang, C.-T. Wang, H.-T. Tang, Y.-S. Huang, and J. Yang. *ZnO nanoparticle-modified infrared internal reflection elements for selective detection of volatile organic compounds. Anal. Chem.*, **78**, 2397–2404, 2006.
- [58] S. C. Hernandez, D. Chaudhuri, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani. *Single polypyrrole nanowire ammonia gas sensor. Electroanalysis*, **19**(19-20), 2125, 2007.
- [59] X.T. Zhou, J.Q. Hu, C.P. Li, D.D.D. Ma, C.S. Lee und S.T. Lee. *Silicon nanowires as chemical sensors. Chem. Phys. Lett.*, **369**(1-2), 220–224, 2003.
- [60] J. B. K. Law und J. T. L. Thong. *Improving the NH₃ gas sensitivity of ZnO nanowire sensors by reducing the carrier concentration. Nanotechnology*, **19**, 205502, 2008.
- [61] C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han und C. Zhou. *In₂O₃ nanowires as chemical sensors. App. Phys. Lett.*, **82**(10), 1613, 2003.
- [62] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng und M. Moskovits. *Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. Adv. Mater.*, **15**, 997, 2003.
- [63] U. Willer. *NIR- und MIREvaneszenzfeldlasersensoren - Grundlagen und Anwendungen* -. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2004.

- [64] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi und M. Grätzel. *Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2 -based solar cells*. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613–1624, 2001.
- [65] L. LiGui, L. GuangHao, Y. XiaoNiu und Z. EnLe. *Progress in polymer solar cell*. *Chin. Sc. Bull.*, **52**, 145–158, 2007.
- [66] C. Lungenschmieda, G. Dennlera, G. Czeremuszkinb, M. Latrecheb, H. Neugebauera und N. S. Sariciftcia. *Flexible encapsulation for organic solar cells*. *Proc. of SPIE*, **6197**, 619712.1–619712.8, 2006.
- [67] S. M. Lindner, S. Hüttner, A. Chiche, M. Thelakkat und G. Krausch. *Ladungstrennung an selbstorganisierten nanostrukturierten Grenzflächen in Blockcopolymeren*. *Angew. Chem.*, **118**, 3442–3446, 2006.
- [68] A. Nadarajah, R. C. Word, J. Meiss und R. Konenkamp. *Flexible inorganic nanowire light-emitting diode*. *Nano Letters*, **8**, 534–537, 2008.
- [69] K. Takanezawa, K. Hirota, Q.-S. Wei, K. Tajima und K. Hashimoto. *Efficient charge collection with ZnO nanorod array in hybrid photovoltaic devices*. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7218–7223, 2007.
- [70] K. Takanezawa, K. Tajima, und K. Hashimoto. *Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer*. *Appl. Phys. Lett.* 93, **93**, 63308, 2008.
- [71] Y. Cui, Q. Wei, H. Park und C. M. Lieber. *Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of Biological and chemical species*. *Science*, **293**, 1289–1292, 2001.
- [72] C. Staii, A. T. Johnson, M. Chen und A. Gelperin. *DNA-decorated carbon nanotubes for chemical sensing*. *Nano Letters*, **5**, 1774–1778, 2005.
- [73] F. Patalsky und C. M. Lieber. *Nanowire nanosensor*. *materials today*, Seiten 20–28, 2005.
- [74] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, X. G. Gao und J. P. Li. *Positive temperature coefficient resistance and humidity sensing properties of Cd-doped ZnO nanowires*. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3085–3087, 2004.
- [75] F. de Fornel. *Evanescent waves - From newtonian optics to atomic optics*. Springer Verlag, 1999.

- [76] R. Orghici, U. Willer, M. Gierszewska, S. R. Waldvogel und W. Schade. *Fiber optic evanescent field sensor for detection of explosives and CO₂ dissolved in water*. *Appl. Phys. B*, **90**, 355–360, 2008.
- [77] U. Willer, D. Scheel, I. Kostjucenko, C. Bohling, W. Schade und E. Faber. *Fiber-optic evanescent-field laser sensor for in-situ gas diagnostics*. *Spectrochim. Acta A*, **58**, 2427–2432, 2002.
- [78] D. S. Blair, L. W. Burgess und A. M. Brodsky. *Evanescent fiber-optic chemical sensor for monitoring volatile organic compounds in water*. *Anal. Chem.*, **69**, 2238–2246, 1997.
- [79] O. B. Miled, H. B. Ouada und J. Livage. *PH sensor based on a detection sol-gel layer onto optical fiber*. *Mater. Sci. Eng. C*, **21**, 183–188, 2002.
- [80] S. Börner, C. E. Rüter, T. Voss, D. Kip und W. Schade. *Modeling of ZnO nanorods for evanescent field optical sensors*. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**(10), 3487–3495, 2007.
- [81] L. Tong, J. Lou und E. Mazur. *Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides*. *Optics Express*, **12**, 1025–1035, 2004.
- [82] M. Jazbinsek und M. Zgonik. *Material tensor parameters of LiNbO₃ relevant for electro- and elasto-Optics*. *Appl. Phys. B*, **74**, 407, 2002.
- [83] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein und K. Nassau. *Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃*. *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72, 1966.
- [84] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg und J. R. Pierce. *Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃*. *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 2102, 1995.
- [85] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt und R. L. Byer. *Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances*. *IEEE J. Quant. Electron*, **28**, 2831, 1992.
- [86] J. Hukriede. *Photorefraktive Streifenwellenleiter in Lithiumniobat als integriert optische Wellenlängenfilter für infrarotes Licht*. Dissertation, Universität Osnabrück, 2001.
- [87] Stanislav O. Konorov and Aleksei M. Zheltikov und Michael Scalora. *Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector*. *Optics Express*, **13**, 3454–3459, 2005.

- [88] J. Roberts, F. Couny, H. Sabert, B. J. Mangan, D. P. Williams, L. Farr, M. W. Mason and A. Tomlinson, T. A. Birks, J. C. Knight und P. St. J. Russell. *Ultimate low loss of hollow-core photonic crystal fibres*. *Optics Express*, **13**, 236–244, 2005.
- [89] H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, A. Tchebnokov. *Photonic crystals: Towards nanoscale photonic devices*. Springer Verlag, 2005.
- [90] S. G. Johnson und J. D. Joannopoulos. *Photonic crystals - The road from theory to practice*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [91] W. Karthe und R. Müller. *Integrierte Optik*. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1991.
- [92] H. Yoshikawa und S. Adachi. *Optical constants of ZnO*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6237–6243, 1997.
- [93] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley and Sons, Inc., 1991.
- [94] J. Lou, L. Tong und Z. Ye. *Modeling of silica nanowires for optical sensing*. *Optics Express*, **13**(6), 2135–2140, 2005.
- [95] T. Voss, G. T. Svacha, E. Mazur, S. Müller, C. Ronning, D. Konjodzic und F. Marlowunter. *High-order waveguide modes in ZnO nanowires*. *Nanoletters*, **7**(12), 3675–3680, 2007.
- [96] G. Wang und X. Li. *Size dependency of the elastic modulus of ZnO nanowires: Surface stress effect*. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 231912, 2007.
- [97] J. Hu, X. W. Liu und B. C. Pan. *A study of the size-dependent elastic properties of ZnO nanowires and nanotubes*. *Nanotechnology*, **19**, 285710, 2008.
- [98] Y. Huang, X. Bai und Y. Zhang. *In situ mechanical properties of individual ZnO nanowires and the mass measurement of nanoparticles*. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, L179–L184, 2006.
- [99] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu und Y. J. Yan. *Size dependence of Young's modulus in ZnO nanowires*. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 075505, 2006.
- [100] M. Bremerich. *Herstellung und optische Charakterisierung von Quarzglas-Nanofasern*. Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, 2007.
- [101] Y. K. Lize, E. C. Mägi, V. E. Tæed, J. A. Bolger, P. Steinvurzel und B. J. Eggleton. *Microstructured optical fiber photonic wires with subwavelength core diameter*. *Optics Express*, **12**, 3209–3217, 2004.

- [102] J. Villatoro, D. Monzon-Hernandez und E. Mejya. *Fabrication and modeling of uniform-waist single-mode tapered optical fiber sensors*. *Appl. Opt.*, **42**, 2278–2283, 2003.
- [103] J. D. Love und W. M. Henry. *Quantifying loss minimisation in single-mode fibre tapers*. *Electronic Letters*, **22**, 912–914, 1986.
- [104] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau und A. G. MacDiarmid. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. *Phys. Rev. Lett.*, **39**(17), 1098–1101, 1977.
- [105] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$* . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16**, 578–580, 1977.
- [106] S. Kirchmeyer und K. Reuter. *Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077–2088, 2005.
- [107] K. Zong, L. Madrigal, L.B. Groenendaal und J. R. Reynolds. *3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reactions: An efficient route for the synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers*. *Chem. Commun.*, **21**, 2498–2499, 2002.
- [108] O. Mitsunobu und M. Yamada. *Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts*. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2380–2382, 1967.
- [109] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana und P. G. Pickup. *Chemical synthesis, characterization, and electrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene-4-sulfonate) composites*. *Chem. Mater.*, **11**, 262–268, 1999.
- [110] J. Ficker. *Stabilität und Lebensdauer polymerer Transistoren und integrierter Schaltungen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [111] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi und N. S. Sariciftci. *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization*. Springer Verlag, 2003.
- [112] A. M. Nardes, R. A. J. Janssen und M. Kemerink. *A morphological model for the solvent-enhanced conductivity of PEDOT:PSS thin films*. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 865–871, 2008.

- [113] M. Wagner. *Ermittlung thermodynamischer Daten für verdünnte Polyelektrolytlösungen über das Sedimentationsgleichgewicht*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.
- [114] H. J. Möller. *Semiconductors for Solar Cells*. Artech House Publishers, 1993.
- [115] C. Uhrich. *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2008.
- [116] K. Petritsch. *Organic Solar Cell Architectures*. Dissertation, Technical University of Graz, 2000.
- [117] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, E. A. Kozhukhova, V. I. Vdovin, K. Ip, Y. W. Heo, D. P. Norton und S. J. Pearton. *Electrical characteristics of Au and Ag Schottky contacts on n-ZnO*. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1575–1577, 2003.
- [118] Fan Yang und Stephen R. Forrest. *Organic solar cells using transparent SnO₂:F anodes*. *Adv. Mater.*, **18**, 2018, 2006.
- [119] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias und C. Lévy-Clément. *Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 203117, 2006.
- [120] M. Koehler, J. R. de Lima, M. G. E. da Luz und I. A. Hümmelgen. *Charge injection into thin conjugated polymer films*. *phys. stat. sol. (a)*, **173**, 29–39, 1999.
- [121] M. Dongge, I. A. Hümmelgen, B. Hu und F. E. Karasz. *Electron and hole transport in a green-emitting alternating block copolymer: space-charge-limited conduction with traps*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2568–2572, 1999.
- [122] J. Meier, U. Kroll, S. Dubail, S. Golay, S. Fay, J. Dubail und A. Shah. *Efficiency enhancement of amorphous silicon p-i-n solar cells by LP-CVD ZnO*. *Proc. of 28th IEEE PVSC*, Seiten 746–749, 2000.
- [123] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty und A. Shah. *High-efficiency amorphous and micromorph silicon solar cells*. *Proc. of 3rd WCPEC*, **3**, 2801–2805, 2003.
- [124] J. Ouyang, C.-W. Chu, F.-C. Chen, Q. Xu und Y. Yang. *High conductivity poly(3,4-Ethylendioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices*. *Adv. Func. Mater.*, **15**, 203–208, 2005.

- [125] X. W. Sun, J. Z. Huang, J. X. Wang und Z. Xu. *A ZnO nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm. Nano Lett.*, **4**, 1219–1223, 2008.
- [126] Y. Gu, Igor L. Kuskovsky, M. Yin, S. OBrien, und G. F. Neumark. *Quantum confinement in ZnO nanorods. Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3833–3835, 2004.
- [127] A. K. Pandey, J.-M. Nunzi, H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djurisic, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man und W. K. Chan. *Reverse biased annealing: Effective post treatment tool for polymer/nano-composite solar cells. Organic Electronics*, **8**, 396–400, 2007.
- [128] B. Szyszka. *Transparente und leitfähige Oxidschichten. Vakuum in Forschung und Praxis*, **1**, 38–45, 2001.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich bei all denen bedanken, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Schade, der mich bereits zu Zeiten meiner Diplomarbeit herzlich in seine Arbeitsgruppe "Angewandte Photonik" aufgenommen hat, und es mir seitdem ermöglicht, an der Thematik der Nanotechnologie intensiv zu forschen. Seine Unterstützung und sein Rat, sowie der Freiraum, den er mir zur Entwicklung dieser Arbeit und der durchgeführten Projekte eingeräumt hat, führten mich schließlich zum erfolgreichen Abschluss meiner Dissertation.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Detlef Kip und besonders bei Dr. Christian Rüter der Arbeitsgruppe "Optische Technologien" bedanken, die mir durch ihren fachlichen und konstruktiven Rat, Diskussionen und experimentelle Unterstützung zur Seite standen.

Die hervorragende Zusammenarbeit mit Dr. habil. Tobias Voss, Dr. Lars Wischmeier und Jan-Peter Richters, Mitarbeiter des Institutes für Festkörperphysik der Universität Bremen führte zu mehreren Veröffentlichungen, deren Ergebnisse in dieser Dissertation vorgestellt werden konnten. Darüber hinaus schätze ich sehr unsere regen Diskussionen, die fachliche Unterstützung und die Arbeit an gemeinsamen Projekten.

Allen Kollegen meiner Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima und ihre Unterstützung bei Experimenten, viele konstruktive Diskussionen, die bisweilen auch über die fachliche Thematik hinausgingen. Meinen ehemaligen und derzeitigen Büokollegen Rozalia Orghici und Claus Romano verdanke ich nicht nur anregende Diskussionen und Gespräche, sondern auch ein angenehmes Büroklima. Dank Prof. Dr. Wolfgang Schade, Rozalia Orghici und Andreas Pohlkötter konnte ich interessante und erfahrungsreiche Aufenthalte in Kanpur am "Indian Institute of Technologies", Indien, und in San Jose auf der "Conference on Lasers and Electro-Optics", USA, verbringen.

Die technische Unterstützung von Peter Cyris, Horst Hein, Helmut Nietzel, Bernd Wittenberg und der Angestellten der feinmechanischen Werkstatt am Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal weiß ich sehr zu schätzen, und möchte mich herzlich für ihre Arbeit und Hilfe bedanken.

Frau Ingrid Nietzel, die gute "Fee" im Sekretariat, setzte sich stets und unermüdlich für die Lösung sämtlicher organisatorischer und verwaltungstechnischer Probleme ein.

Die Liste der Personen, die zum erfolgreichen Abschluss meines Promotionsstudiums beigetragen haben, ist hiermit sicherlich nicht vollständig. Allen nicht namentlich Erwähnten sei mein Dank trotzdem gewiss.

Ich bin mir sicher, dass allein durch fachlichen Rat und Tat eine Doktorarbeit kaum zustande kommt. Vielmehr verdanke ich auch meiner Familie und meinen Freunden durch ihren Glauben an mich und mein Vorhaben einen wesentlichen Teil dieser Arbeit. Ohne

eure Motivation und Unterstützung wären die Arbeit und das Leben in Clausthal bei weitem nicht so schön gewesen.

Publikationsliste

Publikationen in internationalen Fachzeitschriften und Büchern

1. **Evanescent field sensors and the implementation of waveguiding nano-structures**
S. Börner, R. Orghici, S. R. Waldvogel, U. Willer und W. Schade
Applied Optics, Vol. **48**, B183-B189 (2009).
2. **Miniaturized photonic sensor devices for real time explosive detection**
W. Schade, C. Bauer, R. Orghici, S. Waldvogel und S. Börner
in: *Detection of Liquid Explosives and Flammable Agents in Connection with Terrorism, NATO Science and Peace and Security Series - B: Physics and Biophysics*, H. Schubert und A. Kuznetsov (Eds.), Springer Verlag (2008).
3. **Modeling of ZnO nanorods for evanescent field optical sensors**
S. Börner, C. E. Rüter, D. Kip und W. Schade
phys. stat. sol. a **204**, 3487-3495 (2007).
4. **Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near band-edge photoluminescence of ZnO nanowires**
T. Voss, C. Bekeny, L. Wischmeier, H. Gafsi, S. Börner, W. Schade, A.C. Mofor, A. Bakin und A. Waag
Appl. Phys. Lett. **89**, 182107 (2006)
5. **Comparison of the optical properties of as-grown ensembles and single ZnO nanowires**
L. Wischmeier, T. Voss, S. Börner und W. Schade
Appl. Phys. A **84**, 111-116 (2006).
6. **Optical properties of single ZnO nanowires**
L. Wischmeier, C. Bekeny, T. Voss, S. Börner und W. Schade
phys. stat. sol. b **243**, 919-923 (2006).